



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Lisa-Marie Herlevi

SELLUTEOLLISUUDEN BIOTUOTTEET JA VENTTIILIEN SOVEL- TUVUUS TIETYILLE BIOJALOSTUSPROSESSEILLE

Diplomityö

Tarkastaja: prof. Jukka Konttinen
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
28. helmikuuta 2018

TIIVISTELMÄ

LISA-MARIE HERLEVI: Selluteollisuuden biotuotteet ja venttiilien soveltuvuus tietyille biojalostusprosesseille

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 96 sivua, 3 liitesivua

toukokuu 2018

Ympäristö- ja energiatekniikan koulutusohjelma

Pääaine: energia- ja biojalostustekniikka

Työn tarkastaja: professori Jukka Konttinen

Avainsanat: sellutehdas, puuperäinen biomassa, biojalostus, integroitu metsä-biojalostamo, biopolttoaineet, biokemikaalit, liukosellu, venttiilit

Tässä työssä ollaan tarkasteltu sellutehtaan mahdollisia biotuotteita, joita voidaan valmistaa sellutehtaan sivuvirroista tai liukosellusta. Työn tarkoituksena oli selvittää Metson venttiilien soveltuvuutta tiettyihin biojalostusprosesseihin. Työ suoritettiin kirjallisuustutkimuksena ja venttiilien soveltuvuutta biojalostusprosesseille tutkittiin case-tehtävien avulla. Työssä käytiin läpi puun koostumus, puuperäiselle biomassalle soveltuvia biojalostustekniikoita, kemiallisen sellun valmistustekniikat, biojalostusprosessien integrointi sellutehtaaseen, liukosellusta jalostettavia biotuotteita ja venttiilien valintaan ja mitoittamiseen tarvittava teoria. Case-tehtäviä varten valittiin kuusi tapausta, joissa arvioitiin biojalostusprosessien olosuhteiden vaikutuksia venttiileiltä vaadittaville ominaisuuksille ja mahdollisia kehitystarpeita. Case-tehtäviin valittiin hemiselluloosan esierotus, nanoselluloosan valmistus liukosellusta, etanolin, monoetyleeniglykolin ja para-ksyleenin valmistus hemiselluloosasta sekä biodieselin valmistus biopohjaisista öljyistä. Case-tehtäviin valittujen biojalostusprosessien olosuhteet perustuivat kirjallisuudessa esiintyvään tietoon ja yritysten julkisiin patentteihin.

Tämän työn perusteella biojalostusprosesseilla ei ole merkittäviä vaikutuksia venttiileiltä vaadittaville ominaisuuksille ja useimpiin biojalostusprosesseihin soveltuu muualla teollisuudessa käytetyt venttiilit. Suurimmat haasteet venttiileiden ominaisuuksille asettaa katalyyttien käyttö ja raaka-aineena käytetyn puuperäisen biomassan epätasainen laatu, mikä vaikeuttaa prosessien virtausten ominaisuuksien määrittämistä. Lisäksi biojalostusprosessit eivät ole vakiintuneita teollisuudessa, mikä vaikeuttaa venttiileiltä vaadittavien ominaisuuksien määrittämistä.

ABSTRACT

LISA-MARIE HERLEVI: Bioproducts in chemical pulping and suitability of valves for certain biorefining processes

Tampereen University of technology

Master of Science Thesis, 96 pages, 3 Appendix pages

May 2018

Master's Degree Programme in Environmental and Energy Engineering

Major: Energy and Biorefining Engineering

Examiner: Professor Jukka Konttinen

Keywords: pulping, woody biomass, biorefining, integrated forest biorefinery, bio-fuels, biochemicals, dissolving pulp, valves

In this master's thesis possible bioproducts of chemical pulping that can be manufactured from the side streams of the factory or from dissolving pulp has been evaluated. The purpose of this thesis was to determine suitability of valves from Metso to certain biorefining processes. The thesis was performed as a literature review and the suitability of valves for biorefining processes was performed by using case-studies. The thesis included theory about wood composition, suitable biorefining technologies for woody biomass, chemical pulping technologies, integrating biorefining processes to a pulp mill, cellulose derivatives and valve selecting and sizing. For the case-studies six cases were chosen where the properties required from the valves and possible development needs were evaluated based on the process conditions. For the case-studies hemicellulose pre-extraction, nanocellulose production from dissolving pulp, production of ethanol, monoethyleneglycol and para-xylene from hemicellulose sugars and production of biodiesel from bio-based oils were chosen. The conditions of biorefining processes chosen for the case-studies were based on literature and publicly available patents.

Based on this thesis biorefining processes don't have significant effects on the properties required from the valves and valves used elsewhere in industrial processes are suitable for most of the biorefining processes. The major challenges for valve properties are set by the usage of catalysts and irregular quality of woody biomass, which makes it more complicated to determine the properties for process streams. Furthermore, biorefining processes are not well established in industrial use, which makes it more difficult to determine the properties required from the valves.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Metso Flow Control Oy:lle syksyn 2017 ja kevään 2018 aikana.

Kiitän lopputyöni tarkastajaa Jukka Konttista ohjauksesta diplomityössä ja opinnoissa yleensä. Kiitos Toni Kotirannalle opintoihini soveltuvan lopputyöaiheen järjestämisestä ja ohjauksesta niin diplomityön kuin kesätöiden aikana.

Opiskeluaika Tampereen teknillisessä yliopistossa oli ikimuistoinen ajanjakso, minkä takasi mahtava teekkariyhteisö. Kuuteen vuoteen mahtui paljon, joista antoisimmat olivat kiltatoiminta ja vaihtovuosi.

Lopuksi kiitos perheelleni kaikesta tuesta opintojeni ajan.

Riihimäki, 25.4.2018

Lisa-Marie Herlevi

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	PUUPERÄISEN BIOMASSAN BIOJALOSTUS.....	3
2.1	Puuperäinen biomassa raaka-aineena.....	4
2.1.1	Puun rakenteelliset yhdisteet.....	5
2.1.2	Uuteaineet	7
2.2	Biokemialliset ja kemialliset konversioprosessit	8
2.2.1	Puuperäisen biomassan esikäsittely	9
2.2.2	Hydrolyysi.....	10
2.2.3	Sokerien fermentointi.....	11
2.2.4	Sokerien kemiallinen käsittely	13
2.2.5	Anaerobinen mädätys.....	14
2.3	Termokemialliset konversioprosessit.....	16
2.3.1	Katalyytit.....	16
2.3.2	Kaasutus	17
2.3.3	Synteesikaasun prosessointi	19
2.3.4	Pyrolyysi	20
2.3.5	Hydrotermiset konversioprosessit.....	23
3.	SELLUTEOLLISUUDEN BIOTUOTTEET.....	25
3.1	Sellun valmistusmenetelmät.....	26
3.1.1	Sulfaattisellun valmistus	27
3.1.2	Sulfiittisellun valmistus.....	29
3.1.3	Sulfaattikeitto hemiselluloosan esierotuksella	31
3.1.4	Organosolv-keittomenetelmät	32
3.2	Integroitu metsäbiojalostamo	34
3.2.1	Kuorimon puujäte	36
3.2.2	Hemiselluloosan esierotus.....	38
3.2.3	Mustalipeä	39
3.2.4	Sulfiittijätelipeä	41
3.2.5	Ligniini.....	42
3.2.6	Jätevedet.....	45
3.3	Selluloosajohdannaiset	46
3.3.1	Selluloosaesterit ja -eetterit	47
3.3.2	Mikro- ja nanoselluloosa.....	48
3.3.3	Muuntokuidut.....	49
4.	VENTTIILIEN VALINTA JA MITOITUS	51
4.1	Säätöventtiilit	51
4.1.1	Aksiaaliliikkeen venttiilit.....	52
4.1.2	Neljänneskierros venttiilit.....	53
4.2	Venttiileissä käytetyt materiaalit	55
4.2.1	Metalliset materiaalit.....	55

4.2.2	Epämetalliset materiaalit.....	57
4.3	Putkiston virtausteknilliset perusteet.....	58
4.3.1	Virtaus putkistossa	58
4.3.2	Paine ja painehäviö	59
4.4	Säätöventtiilin mitoitus	60
4.4.1	Kokoonpuristumattomat väliaineet	61
4.4.2	Kokoonpuristuvat väliaineet	63
5.	TAPAUKOHAINEN TARKASTELU VENTTIILIN SOVELTUVUUDESTA TIETYILLE BIOJALOSTUSPROSESSEILLE	66
5.1	Liukosellun valmistus hemiselluloosan esierotuksella	67
5.1.1	Prosessikuvaus	68
5.1.2	Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät.....	69
5.2	Liukosellun jalostus nanoselluloosaksi	70
5.2.1	Prosessikuvaus selluloosananofibrillien tuotannosta	70
5.2.2	Prosessikuvaus selluloosananokiteiden valmistuksesta	71
5.2.3	Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät.....	72
5.3	Etanolin tuotanto	73
5.3.1	Prosessikuvaus	74
5.3.2	Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät.....	75
5.4	Biopohjaisen monoetyleeniglykolin tuotanto.....	76
5.4.1	Prosessikuvaus	76
5.4.2	Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät.....	77
5.5	Biopohjaisen para-ksyleenin tuotanto	77
5.5.1	Prosessikuvaus	78
5.5.2	Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät.....	79
5.6	Biodieselin valmistus puuperäisten öljyjen vetykäsittelyllä	80
5.6.1	Prosessikuvaus	80
5.6.2	Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät.....	81
5.7	Biojalostusprosessien asettamat vaatimukset ja kehitystarpeet venttiilien ominaisuuksille.....	82
6.	YHTEENVETO	83
7.	LÄHTEET.....	85

LIITE A: YHTEENVETO BIOTUOTTEISTA

LIITE B: YHTEENVETO KEMIALLISTSTA JA BIOKEMIALLISTSTA KONVER- SIOPROSESSEISTA

LIITE C: YHTEENVETO TERMOKEMIALLISTSTA JA HYDROTERMISIST' KON- VERSIOPROSESSEISTA

KUVALUETTELO

Kuva 1.	<i>Periaatekuva sellutehtaan materiaalivirroista.....</i>	<i>3</i>
Kuva 2.	<i>Selluloosan rakenne.....</i>	<i>5</i>
Kuva 3.	<i>Hemiselluloosien sokeryyksiköt.....</i>	<i>6</i>
Kuva 4.	<i>Puun uuteaineet.....</i>	<i>7</i>
Kuva 5.	<i>Puuperäisen biomassan biokemialliset ja kemialliset konversioreitit.....</i>	<i>8</i>
Kuva 6.	<i>Lignoselluloosaperäisen biomassan esikäsittelyn tavoite.....</i>	<i>9</i>
Kuva 7.	<i>Kerrosleijupetikaasuttimen periaatekuva.....</i>	<i>18</i>
Kuva 8.	<i>Synteetikaasun prosessointi kemikaaleiksi ja polttoaineiksi.....</i>	<i>19</i>
Kuva 9.	<i>Pyrolyysilaitoksen periaatekuva.....</i>	<i>21</i>
Kuva 10.	<i>Sulfaattisellun keittomenetelmät.....</i>	<i>26</i>
Kuva 11.	<i>Yksinkertaistettu kaavio sulfaattiselluprosessista.....</i>	<i>27</i>
Kuva 12.	<i>Liukosellun valmistusprosessi sulfiittikeitolla.....</i>	<i>29</i>
Kuva 13.	<i>Hemiselluloosan esierotus ennen sulfaattikeittoa.....</i>	<i>30</i>
Kuva 14.	<i>Yksinkertaistettu kaavio integroidusta metsäbiojalostamosta.....</i>	<i>33</i>
Kuva 15.	<i>Kuoren jalostus eri biotuotteiksi.....</i>	<i>35</i>
Kuva 16.	<i>Hemiselluloosan esierotus.....</i>	<i>37</i>
Kuva 17.	<i>Kaupallinen raakamäntyöljyn valmistusprosessi.....</i>	<i>39</i>
Kuva 18.	<i>LignoForce prosessi.....</i>	<i>40</i>
Kuva 19.	<i>Ligniinistä jalostettavia potentiaalisia tuotteita.....</i>	<i>42</i>
Kuva 20.	<i>Liukosellun jalostus tuotteiksi.....</i>	<i>45</i>
Kuva 21.	<i>Viskoosiprosessi.....</i>	<i>48</i>
Kuva 22.	<i>Istukkaventtiilin leikkauskuva.....</i>	<i>51</i>
Kuva 23.	<i>Laakeroitu palloventtiili.....</i>	<i>52</i>
Kuva 24.	<i>Läppäventtiili.....</i>	<i>53</i>
Kuva 25.	<i>Kuvaaja Reynoldsin luvun tekijän F_R määrittelykseen.....</i>	<i>62</i>
Kuva 26.	<i>Kuvaajat puristuvuuskertoimen Z määrittelykseen.....</i>	<i>64</i>
Kuva 27.	<i>Valittujen biotuotteiden integrointi sellutehtaaseen.....</i>	<i>65</i>
Kuva 28.	<i>ANDRITZ-esihydrolyysisäiliö patenttipiirros.....</i>	<i>66</i>
Kuva 29.	<i>Sulfaattikeitto hemiselluloosan esierotuksella.....</i>	<i>67</i>
Kuva 30.	<i>Selluloosamikro- tai nanofibrillien valmistus liukosellusta.....</i>	<i>69</i>
Kuva 31.	<i>Selluloosananokiteiden valmistus liukosellusta.....</i>	<i>70</i>
Kuva 32.	<i>Etanolin tuotanto esierotetusta hemiselluloosasta.....</i>	<i>73</i>
Kuva 33.	<i>Monoetyleeniglykolin valmistus esierotetusta hemiselluloosasta.....</i>	<i>75</i>
Kuva 34.	<i>Para-ksyleenin valmistus hemiselluloosan sokereista.....</i>	<i>77</i>
Kuva 35.	<i>HDO-reaktori.....</i>	<i>79</i>

LYHENTEET JA MERKINNÄT

2,5-DMF	2,5-dimetyylifuraani
5-HMF	5-hydroksimetyylifurfuraali
ABE	asetoni-butanoli-etanoli
AC	aktiivihiili
BTX	bentseeni-tolueeni-ksyleeni
CNC	selluloosananokiteet
DME	dimetyylieetteri
DN	standardisoitu nimellispaine
FDCA	2,5-furaanidikarboksylihappo
HDO	hapen poisto vedyn avulla (hydrodeoxygenation)
LGF	Lignofibre
MCC	mikrokiteinen selluloosa
MEG	monoetyleeniglykoli
MFC	selluloosamikrofibrillit
NFC	selluloosananofibrillit
NSSC	puolikemiallinen suursaantosellu
PAN	polyakrylinitriili
PET	polyetyleenitereftalaatti
PF	fenoliformaldehydi
PG	propyleeniglykoli
PU	polyuretaani
PSA	pressure-swing-adsorption
RF	resorsinoli-formaldehydi
SNG	synteettinen maakaasu
TEMPO	2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyli
UASB	up-flow anaerobic sludge blanket

ρ	tiheys	kg/m ³
ν	kinemaattinen viskositeetti	cSt
ξ	kitkakerroin	
A	pinta-ala	m ²
C_V	venttiilin kapasiteettikerroin	
d	venttiilin halkaisija	mm
D	putken halkaisija	mm
F	voima	N
F_d	venttiilityypistä riippuva vakio	
F_k	ominaislämpösuhteikerroin	
F_L	paineen palautumiskerroin	
F_{LP}	yhdistetty putken palautumis- ja geometriakerroin	
F_P	putken geometriakerroin	

g	gravitaatiovakio	9,81 m/s ²
G_f	nesteen ominaistiheys	
G_g	kaasun ominaistiheys	
H	korkeus	m
k	kaasun ominaislämpöjen suhde	
K	putken tulo- tai jättöpuolen vastuskerroin	
K_B	Bernoullin kerroin	
L	putken pituus	mm
\dot{m}	massavirta	kg/h
M	moolimassa	g/mol
M_{air}	ilman moolimassa	28,96
N_1	vakio	0,00214 mm
N_2	vakio	76000 m ³ /h , mm , cSt
N_3	vakio	0,865 m ³ /h , barA
N_4	vakio	0,00241 mm
N_5	vakio	417
N_6	vakio	2250
N_7	vakio	27,3 kg/h , bar , kg/m ³
N_8	vakio	94,8
p	paine	barA
Δp	paine-ero	bar
Δp_h	painehäviö	bar
Δp_T	todellinen paine-ero	bar
p_c	kaasun absoluuttinen kriittinen paine	barA
p_r	redusoitu paine	
p_v	nesteen höyrystymispaine	barA
p_{vc}	paine kuristuskohdassa	barA
q	virtausmäärä	m ³ /h , Nm ³ /h
R	yleinen kaasuvakio	8,31 J/K·mol
Re	Reynoldsin luku	
T	lämpötila	K
T_c	kaasun termodynaaminen kriittinen lämpötila	K
T_r	redusoitu lämpötila	
v	virtausnopeus	m/s
w	tilavuusvirtaus	kg/h
x_T	venttiilin paine-erosuhdekerroin	
x_{TP}	venttiilikartioyhdistelmän paine-erosuhdekerroin	
Y	laajentumiskerroin	
Z	kokoonpuristuvuuskerroin	

1. JOHDANTO

Maailman energiantuotannosta valtaosa katetaan fossiilisilla polttoaineilla, joilla on haitallisia vaikutuksia ympäristölle. Fossiilisten polttoaineiden käytön suoria vaikutuksia ovat kasvihuonekaasujen ja ilmansaasteiden lisääntyminen. Epäsuoria vaikutuksia ovat happosateet, maapallon lämpeneminen, ilmastonmuutos ja muut äärimmäiset sääilmiöt. (Nanda et al. 2015) Fossiilisten polttoaineiden ympäristövaikutukset ja rajallisuus ovat lisänneet tarvetta uusiutuvien energialähteiden käytölle. (Alén 2011, Nanda et al. 2015). Useimmat uusiutuvat energialähteet kuten aurinko- ja tuulivoima pystyvät tuottamaan lämpöä ja sähköä, mutta niillä ei voida tuottaa liikennepolttoaineita, kemikaaleja tai materiaaleja (Nanda et al. 2015). Ruoantuotantoon kelpaamattomasta lignoselluloosaperäisestä biomassasta voidaan tuottaa niin bioenergiaa, -polttoaineita, -kemikaaleja kuin -materiaaleja (Alén 2011, Nanda et al. 2015). Eräs taloudellisesti kiinnostava vaihtoehto eri biotuotteiden valmistukseen on integroida niiden tuotanto lignoselluloosaperäiseen biojalostamoon. (Alén 2011) Kemialliset sellutehtaat voidaan nähdä esimerkkinä olemassa olevista kemiallisista- ja termokemiallisista biojalostamoista, jotka muuntavat puuperäistä biomassaa tuotteiksi kuten selluksi ja mäntyöljyksi (Helmerius et al. 2010). Uusien korkean jalostusarvon biotuotteiden valmistus sellun tuotantoon kelpaamattomista sivuvirroista, maksimoiden tehtaille tulevan puun käytön, voi olla mahdollisuus lisätä sellu- ja paperiteollisuuden yritysten kilpailukykyä (Alén 2011).

Metso on huomannut sellu- ja paperiteollisuudessa toimivien asiakkaidensa liiketoiminnassa muutoksen tuottaa sellun lisäksi uusia biotuotteita niin sellutehtaan sivuvirroista kuin sellusta. Tästä johtuen Metson asiakkaiden laitetarpeissa tapahtuu muutoksia, joita tällä diplomityöllä pyritään selvittämään. Tämän diplomityön tarkoituksena on selvittää sellutehtaaseen soveltuvia biojalostustekniikoita ja mahdollisia biotuotteita, joiden tuotantoprosesseihin Metso voi tarjota venttiileitään. Uusien biotuotteiden osalta pyritään tuomaan esille niitä, joilla on kaupallista tuotantopotentiaalia. Tavoitteena on selvittää Metson venttiileiden soveltuvuutta valituille biojalostusprosesseille ja selvittää mitä haasteita tai mahdollisia muutoksia prosessit asettavat yrityksen venttiileille. Diplomityö on suoritettu kirjallisuusselvityksenä, joka sisältää case-tehtäviä valituista biojalostusprosesseista. Diplomityön teossa on hyödynnetty alan ajankohtaista kirjallisuutta, uutisointia ja yritysten julkisia patenteja.

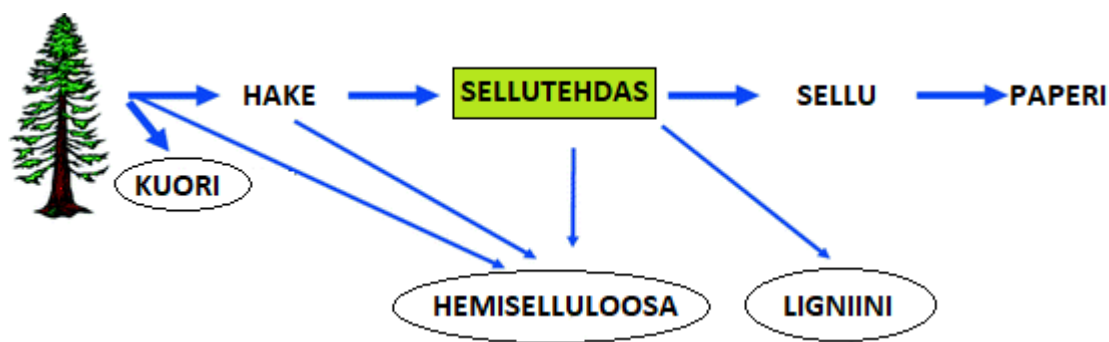
Diplomityössä käydään läpi puuperäisen biomassan koostumus, mikä auttaa ymmärtämään puuperäisen biomassan fraktiointia. Työssä esitellään puuperäiselle biomassalle soveltuvia biokemiallisia, kemiallisia ja termokemiallisia konversiomenetelmiä. Työssä käydään läpi kemiallisen sellun valmistuksen periaatteet ja esitellään biojalostuskonsep-

tiin soveltuvia sellun valmistusmenetelmiä ja esimerkkejä biojalostusprosessien integroinnista sellutehtaaseen. Puuperäisen biomassan konversioprosessien lisäksi työssä käydään läpi sellusta johdettavia tuotteita. Työssä esitellään Metson valikoimaan kuuluvat venttiilityypit, yleisesti venttiileissä käytettyjä materiaaleja sekä venttiileiden mitoituksen teoriaa. Case-tehtävissä käydään läpi valittujen biotuotteiden tuotantoprosessit saatavilla olevien tietojen perusteella ja arvioidaan venttiileiltä vaadittuja ominaisuuksia prosessin olosuhteiden perusteella.

2. PUUPERÄISEN BIOMASSAN BIOJALOSTUS

Biojalostukselle löytyy useita määritelmiä, mutta yksinkertaisesti sillä tarkoitetaan energian, kemikaalien ja materiaalien tuottamista biomassasta (Alén 2011). Perinteisten ensimmäisen sukupolven biopolttoaineiden raaka-aineena käytetään ruoantuotantoon soveltuvia kasveja, mutta tämä on aiheuttanut kritiikkiä liittyen kilpailuun ruoantuotannon kanssa ja viljelyn aiheuttamiin päästöihin. Tämä on herättänyt kiinnostusta toisen sukupolven biopolttoaineisiin, joiden raaka-aineena käytetään ruoantuotantoon kelpaamattomia biomassoja. Eräs vaihtoehto, johon tässä opinnäytetyössä on keskitytty, on käyttää raaka-aineena ruoantuotantoon kelpaamatonta puuperäistä biomassaa. (Nanda et al. 2015) Biojalostamon raaka-aineena toimiva puu erotellaan useaksi tuotevirraksi, joita voidaan käyttää edelleen raaka-aineena eri biotuotteille (Bajpai 2011).

Puuta käytetään perinteisesti energiantuotantoon polttamalla, rakentamiseen ja kuitujen tuotantoon (Alén 2011). Suomen metsäteollisuus on kohdannut haasteita kasvavan kilpailun aiheuttaman hintojen laskun takia, mikä on vähentänyt paperin menekkiä. Tämä on lisännyt yritysten kiinnostusta korkeamman jalostusarvon biotuotteiden tuotantoon. Sellutehtaan yhteyteen integroitu biojalostamo voi olla potentiaalinen vaihtoehto, jolla turvataan metsäteollisuuden tulevaisuuden taloudellinen asema. (Bajpai 2011, Näyhä 2011) Sellutehtailla on mahdollisuus tuottaa sellun lisäksi energiaa, polttoaineita, kemikaaleja ja materiaaleja hyödyntämällä kuvassa 1 esiintyviä materiaalivirtoja lisätäkseen liikevaihtoaan (Bajpai 2011).



Kuva 1 Periaatekuva sellutehtaan materiaalivirroista perustuen lähteeseen (Bajpai 2011)

Biotuotteiden tuotanto puuta raaka-aineena käyttävissä eli lignoselluloosaperäisissä biojalostamoissa muistuttaa öljynjalostamoiden toimintaa, joissa öljy erotellaan eri raaka-ainevirroiksi öljypohjaisille tuotteille (Alén 2011, Bajpai 2011). Öljynjalostamoihin verrattuna biojalostamot käyttävät laajempaa raaka-aine ja prosessitekniikka valikoimaa. Tässä kappaleessa käydään läpi puuperäisen biomassan ominaisuudet ja puulle soveltuvia biojalostusprosesseja, jotka voidaan jakaa kemiallisiin, biokemiallisiin ja termokemiallisiin konversioprosesseihin (Alén 2011)

2.1 Puuperäinen biomassa raaka-aineena

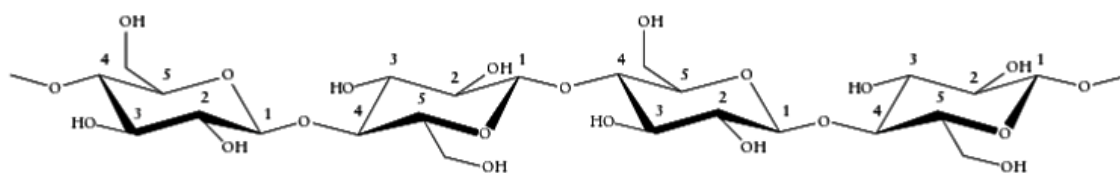
Biomassan tuotanto bioenergiaa varten on oltava kestävää niin ympäristön kannalta, taloudellisesti kuin sosiaalisesti. Energiakasvien kestävään viljelyyn liittyviä ongelmia ovat maaperän hedelmällisyyden säilyttäminen, biodiversiteetin ylläpitäminen ja työpaikkojen säilyttäminen viljelyalueella tai uusien luominen. (Asikainen 2011) Teollisuuden kannalta puut jaotellaan yleisesti havu- ja lehtipuihin. Puun rakenteelliset osat ovat runko, oksat, juuret, kuori ja lehdet. Selluteollisuus käyttää yleensä vain puun rungon, joten lopuosa puusta voidaan käyttää raaka-aineeksi muille tuotteille. (Alén 2011) Suomen Metsäteollisuus arvioi vuonna 2016 Suomen puuston määräksi 2,4 miljardia m³ ja teollisuuspuun hakkuuksi noin 60 miljoonaa m³. Metsäteollisuus arvioi, että Suomessa voidaan lisätä hakkuita kestävästi tällä vuosikymmenellä 14 miljoonaa m³ ja jatkossa 19 miljoonaa m³ vuodessa. (Metsäteollisuus ry 2017)

Puusolun seinä rakentuu puun rakenteellisista yhdisteistä, joita ovat selluloosa, hemiseluloosa ja ligniini. Uuteaineet ovat ei-rakenteellisia yhdisteitä, jotka sijaitsevat puusoluseinän ulkopuolella. (Alén 2011) Puusolut voidaan jakaa pitkiin ja ohuihin suippusoluihin, jotka vastaavat veden kuljetuksesta, sekä lyhyihin tylppysoluihin, jotka kuljettavat ja varastoivat uuteaineita. Havupuiden rungosta noin 90-95 % on suippusoluja, joita voidaan kutsua myös kuiduiksi niiden kuitumaisen rakenteen vuoksi. (Kettunen 2006, Alén 2011) Havupuihin verrattuna lehtipuiden kuidut ovat lyhyitä ja kapeita. Puun rakenteellisten ja kemiallisten yhdisteiden ymmärtäminen on tärkeää, kun halutaan optimoida puulajin valinta eri käyttötarkoituksiin. (Alén 2011)

2.1.1 Puun rakenteelliset yhdisteet

Kaikki puulajit koostuvat kemiallisesti pääasiassa rakenteellisista yhdisteistä, joita ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Havu- ja lehtipuiden kemialliset koostumukset vaihtelevat jonkin verran, mutta keskimääräisesti puun kuivamassa sisältää 40-45 % selluloosaa, 25-35 % hemiselluloosaa ja 20-30 % ligniiniä. (Kettunen 2006) Puun kuoren kuivamassa sisältää keskimäärin 20-30 % selluloosaa, 10-15 % hemiselluloosaa ja 10-25 % ligniiniä riippuen puulajista (Alén 2011).

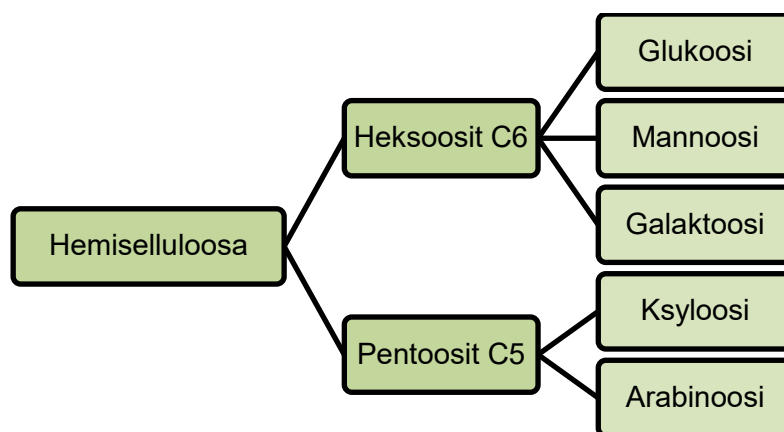
Selluloosa on luonnonpolymeeri, joka koostuu kuvan 2 mukaisesti ketjuksi liittyneistä glukoosimonomeereistä (Kettunen 2006). Selluloosalla on sekä pelkistävä että ei-pelkistävä pääteryhmä sen molekyyliarakenteessa ja kolme erilaista reaktiivista hydroksyyliiryhmää. Selluloosan aktiivisuudella tarkoitetaan sen konversionopeutta ja -astetta, joihin vaikuttaa vahvasti selluloosan saavutettavuus. Selluloosan saavutettavuus on parametri sille, kuinka helposti reagoivat yhdisteet voivat saavuttaa selluloosan hydroksyyliiryhmät. (Alén 2011) Selluloosamolekyyleillä on vahva taipumus muodostaa molekyylin sisäisiä ja välisiä vetysidoksia, mikä johtaa selluloosamolekyylien ryhmittymiseen. Ryhmittymät muodostavat mikrofibrillejä, jotka voivat muodostaa järjestäytyneitä kristallisia alueita sekä vähemmän järjestäytyneitä amorfisia alueita. (Kettunen 2006, Willför et al. 2011) Selluloosan korkeasta kristallisuusasteesta johtuen selluloosa on suhteellisen reagoimaton kemiallisen käsittelyn aikana ja liukenee vain muutamiin liuottimiin (Willför et al. 2011). Selluloosan polymeroitumisaste eli polymeeriketjun pituus on noin 10000, joka laskee puun teknillisen käsittelyn kuten sellun valmistuksen aikana (Kettunen 2006, Willför et al. 2011). Puun selluloosaa käytetään kemikaalisten sellujen muodossa pääasiassa paperin ja kartongin valmistamiseen. Suhteellisen pieni osa kemikaalisen sellun tuotannosta on liukosellua eli puhdistettua selluloosaa, jota voidaan käyttää raaka-aineena selluloosajohdannaisille ja regeneroidulle selluloosalle. (Alén 2011)



Kuva 2 Selluloosan rakenne (Habibi 2013)

Hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja, joiden rakenneyksiköinä voi toimia heksoosit, pentoosit, deoksiheksoosit ja uronihapot. Heksoosit ovat monosakkarideja, jotka sisältävät kuusi hiiliatomia. Puun sisältämiä heksooseja ovat D-glukoosi, D-mannoosi ja D-galaktoosi. Pentoosit ovat monosakkarideja, jotka sisältävät viisi hiiliatomia. Puun sisältämiä pentooseja ovat D-ksyloosi sekä L- ja D-arabinoosi. (Kettunen 2006, Alén 2011)

Hemiselluloosamolekyylin pääketju voi koostua vain yhden tyyppisestä sokeriyksiköstä tai useamman tyyppisistä sokeriyksiköistä, jotka on esitetty kuvassa 3. (Kettunen 2006). Havupuiden selluloosat sisältävät tyypillisesti enemmän mannoosi- ja galaktoosiyksiköitä ja vähemmän ksylaaniyksiköitä verrattuna lehtipuihin. Lehtipuissa hemiselluloosien pääyksiköt ovat ksylaani ja glukomannaani, joka koostuu glukoosesta ja mannoosista. (Alén 2011) Selluloosaan verrattuna hemiselluloosien kemiallinen ja termien stabiilius on alhaisempi johtuen kristallisuuden puuttumisesta ja alhaisesta polymeroitumisasteesta (150-200) (Kettunen 2006, Alén 2011). Hemiselluloosat liukenevat alkaliliuoksiin toisin kuin selluloosa (Alén 2011).

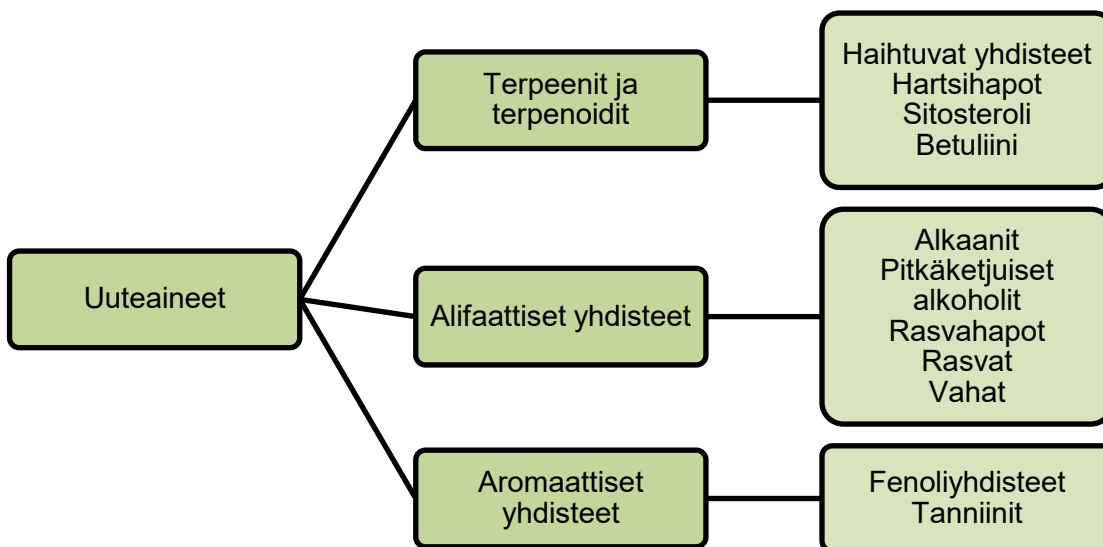


Kuva 3 Hemiselluloosien sokeriyksiköt

Ligniini on kemialliselta rakenteeltaan epäsäännöllinen polymeeri (Alén 2011). Ligniini rakentuu fenyylipropaniyyksiköistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa eetteri tai hiili-hiili sidoksilla. Ligniini sisältää monia funktionaalisia ryhmiä, joita ovat fenoli-, metoksyyl- ja karbonyyliryhmät sekä alifaattiset hydroksyyli-ryhmät. (Kettunen 2006, Alén 2011) Havupuun ligniinit sisältävät enemmän fenoliryhmiä ja vähemmän metoksyyliryhmiä kuin lehtipuun ligniinit. Ligniini voidaan luokitella luonnolliseksi tai tekniseksi ligniiniksi riippuen ligniinin erotustavasta. Luonnolliset ligniinit on erotettu biomassasta yleensä jauhamalla biomassaa tai entsyymien avulla. Tekniset ligniinit ovat selluntuotannon ja happohydrolyysin sivutuotteita. Ligniinin ominaisuudet vaihtelevat riippuen käytetystä erotusmenetelmästä. (Alén 2011)

2.1.2 Uuteaineet

Puun kuivamassa sisältää noin 3-4 % uuteaineita ja kuori noin 5-20 % riippuen puulajista. Uuteaineet käsittää suuren määrän erilaisia hydrofiilisiä ja lipofiilisiä yhdisteitä. Havu- ja lehtipuiden välillä on huomattavia eroja niiden sisältämissä uuteaineissa. Uuteaineet voidaan jakaa kuvan 4 mukaisesti terpeeneihin ja terpenoideihin, alifaattisiin ja aromaattisiin yhdisteisiin. Uuteaineita voidaan käyttää raaka-aineina orgaanisten kemikaalien valmistukseen ja osalla uuteaineista on vaikutusta sellunkeittoprosessiin. (Alén 2011)



Kuva 4 Puun uuteaineet

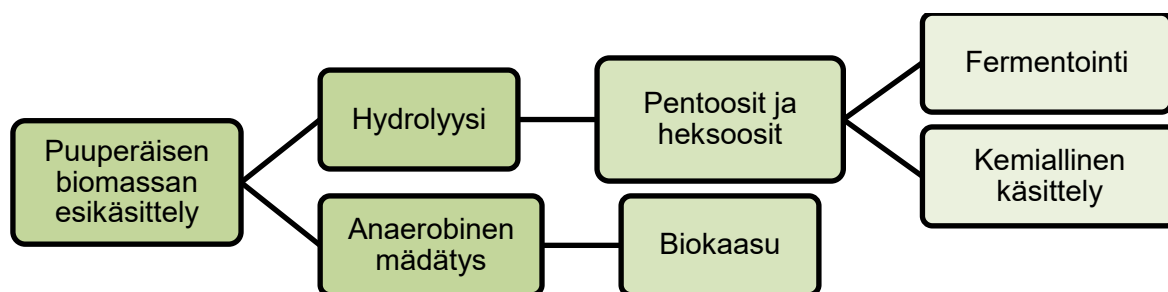
Terpeenit voidaan rakenteensa perusteella jakaa alaryhmiin, joista teollisuuden kannalta merkittävimmät ovat mono- ja diterpeenit. Terpeenit ovat puhtaita hiilivetyjä ja terpenoidit eroavat niistä niiden sisältämän yhden tai useamman happea sisältämän funktionaalisen ryhmän vuoksi. Monoterpeenit ja -terpenoidit ovat haihtuvia yhdisteitä, jotka kattavat vallitsevan osan tärpätin sisältämistä yhdisteistä. Lehtipuulajeissa monoterpeenit ja -terpenoidit ovat harvinaisia, mutta niitä löytyy pieniä määriä trooppisten lehtipuiden pihkasta. Diterpeenit ja -terpenoidit muodostavat valtaosan pihkan sisältävistä yhdisteistä. Diterpeenejä- ja terpenoideja löytyy enimmäkseen havupuiden hartsihapoista. Hartsihapposaippuat ovat tehokkaita liuotinaiteita, jotka yhdessä rasvahapposaippuoiden kanssa osallistuvat sulfaattisellun keitossa neutraalien lipofiilisten uuteaineiden poistoon puusta. Triterpeenit ja -terpenoidit käsittävät perinteisesti kaksi yhdisteryhmää: triterpenoidit ja steroidit. Triterpenoidit ja steroidit ovat yleisiä havupuissa, mutta melko pieninä määrinä. Tärkeimmät yhdisteryhmiin kuuluvat yhdisteet ovat sitosteroli ja koivupuissa esiintyvä betuliini. Sitosteroli ja betuliini ovat potentiaalisia raaka-aineita puupohjaisille kemikaaleille. (Willför et al. 2011)

Alifaattisiin uuteaineisiin lukeutuu alkaanit, pitkäketjuiset alkoholit, rasvahapot, rasvat ja vahat (Willför et al. 2011). Suurin osa puun rasvahapoista esteröityy glyserolin kanssa

glyserideiksi tai pitkäketjuisten alkoholien, terpeenialkoholien tai sterolien kanssa vaikoiksi (Pensar 1977). Rasvat ja vahat hydrolysoituvat puun varastoinnin ja sulfaattisellun keiton aikana. Aromaattiset uuteaineet sisältävät yhdisteitä yksinkertaisista fenoleista monimutkaisiin polyfenoleihin sekä näiden johdannaisia. Osa mäntypuun sydänpuussa esiintyvistä fenolisista yhdisteistä voi luoda sulfiittisellun keiton aikana haitallisia silta-sidoksia ligniinin kanssa, mikä estää ligniininpoistoa. Tavallisesti suurin osa polyfenoleista hajoaa sulfaattisellun valmistuksen aikana. Tanniinit ovat polyfenolisia sokeri-jäännösten estereitä, joihin on liittynyt yksi tai useampi karboksyylihappo. Tanniinit ovat kaupallisesti hyödyllisiä puuperäisiä tuotteita. (Willför et al. 2011)

2.2 Biokemialliset ja kemialliset konversioprosessit

Biomassan konversio polttoaineiksi, kemikaaleiksi ja materiaaleiksi, jotka perinteisesti jalostetaan öljystä, on herättänyt kiinnostusta vähenevien öljyvarjojen ja öljyn hinnan epävarmuuden vuoksi. Puuperäiselle biomassalle käytettyjä biokemiallisia ja kemiallisia konversioprosesseja ovat anaerobinen mädätys ja hydrolyysi. Konversioprosesseja edeltää yleensä esikäsittely, joka helpottaa puuperäisen biomassan konversiota. Biomassan anaerobinen mädätys tuottaa biokaasua, joka on mahdollista jalostaa liikennepolttoaineeksi. Puuperäisen biomassan hydrolyysissä selluloosa ja hemiselluloosa hydrolysoituvat sokereiksi, joista on mahdollista valmistaa erilaisia biotuotteita fermentoinnin tai kemiallisen käsittelyn avulla. Puuperäisen biomassan biokemialliset ja kemialliset konversioreitit on esitetty kuvassa 5. (Viikari & Alén 2011)



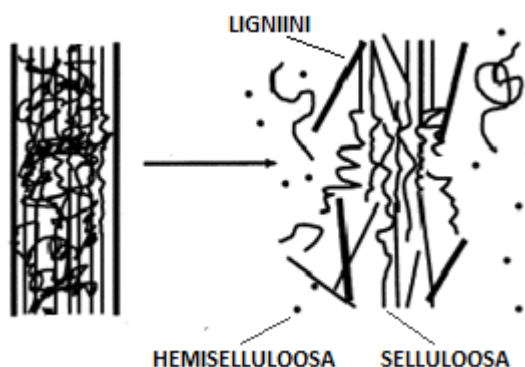
Kuva 5 Puuperäisen biomassan biokemialliset ja kemialliset konversioreitit

Biopohjaisten kemikaalien ja polymeerien kaupallisen tuotannon esteenä on ollut raaka-aineiden korkea hinta verrattuna öljyyn, mutta sellutehtaiden sivuvirrat saattavat tarjota ratkaisun tähän ongelmaan (Viikari & Alén 2011). Korkeamman jalostusarvon biotuotteiden yhteistuotanto biopolttoaineiden kanssa on eräs ratkaisu taloudellisesti kannattavan biojalostamon suunnittelussa (Zhang et al. 2011). Sellun tuotantoa varten puusta tarvitaan sen sisältämä selluloosa, joten puun sisältämä hemiselluloosa voidaan muuntaa sokereiksi. Puun sisältämää hemiselluloosaa ei ole aiemmin hyödynnetty biokonversioissa, sillä arviolta 75 % kaikista hiilihydraateista hajoaa lämpötilavälillä 100-130 °C, mikä on alempi kuin sulfaattisellun keittoprosessin lämpötila. (Gustafsson et al. 2011,

Zhang et al. 2011) Osa hemiselluloosasta voi hajota myös puun esikäsittelyn aikana, joten tätä tulisi edeltää hemiselluloosan esierotus tai -hydrolyysi (Zhang et al. 2011).

2.2.1 Puuperäisen biomassan esikäsittely

Puuperäisen biomassan esikäsittelyn tarkoituksena on saada hydrolyysistä parempi soke-risaanto. Esikäsittelyn tavoitteena on kuvan 6 mukaisesti erottaa hemiselluloosa selluloosasta, poistaa ligniini, vähentää selluloosan kristallisuutta sekä lisätä selluloosan aktiivista pinta-alaa ja huokoisuutta. (Viikari & Alén 2011) Esikäsittely on nähty kustannuksiltaan yhdeksi merkittävimmistä prosessivaiheista selluloosapitoisen biomassan konversiossa sokereiksi. Tehokkaalla esikäsittelymenetelmän valinnalla voidaan vaikuttaa biojalostus-prosessin taloudellisuuteen. Tehokas esikäsittelymenetelmä ei hajota hemiselluloosayhdisteitä, minimoi energiankulutuksen ja rajoittaa fermentoiviin mikro-organismeihin vaikuttavien hajoamistuotteiden syntymisen. (Mosier et al. 2005) Kirjallisuudessa puuperäisen biomassan esikäsittelyyn esiintyy useita fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia menetelmiä (Mosier et al. 2005, Zheng et al. 2014). Tähän alaotsikkoon on valittu fysikaalisista menetelmistä höyryräjäytys sen nopeuden takia sekä autohydrolyysi, joka on ympäristöystävällinen ja edullinen prosessi. Näiden prosessien lisäksi on valittu kemiallinen alkaliesikäsittely, joka soveltuu käytettäväksi yhdessä sulfaattiselluluprosessin kanssa. (Alén 2011) Entsymaattista hydrolyysiä ja happohydrolyysiä voidaan käyttää biomassan esikäsittelyyn, mutta ne käydään läpi alaotsikossa 2.2.2.



Kuva 6 Lignoselluloosaperäisen biomassan esikäsittelyn tavoite perustuen lähteeseen (Mosier et al. 2005)

Höyryräjäytystä on tutkittu laajasti biomassan esikäsittelymenetelmänä. Menetelmässä lignoselluloosaperäinen biomassa kuumennetaan nopeasti korkeapainehöyryllä. Hemi-selluloosan annetaan hydrolysoitua muutamien minuuttien ajan, kunnes paine alennetaan. (Mosier et al. 2005) Höyryräjäytykseen käytetty lämpötila vaihtelee välillä 160-260 °C ja paine välillä 6,9-48,3 bar (Zheng et al. 2014). Asetyyliryhmien hydrolyysi tuottaa etaani- eli etikkahappoa (CH_3COOH), joka voi edelleen katalysoida hydrolyysiä. Nopea läm-pölaajeneminen rikkoo biomassan rakennetta, mutta ei paranna selluloosan sulavuutta. (Mosier 2005)

Autohydrolyysissä nestemäistä kuumaa vettä käytetään puun esikäsittelyyn. Menetelmässä paineistettu reaktori pitää veden nestemäisessä faasissa korkeassa lämpötilassa. (Mosier et al. 2005, Zheng et al. 2014) Esikäsittelyajan on raportoitu olevan noin 15 minuuttia ja lämpötilan välillä 200-230 °C. Menetelmässä 4-22 % selluloosasta ja 35-60 % ligniinistä on saatu poistettua. Hemiselluloosasta 90 % on saatu talteen monomeerisinä sokereina käyttämällä esikäsittelyn jälkeen happohydrolyysiä. (Mosier et al. 2005) Menetelmän etuja ovat kalliiden kemikaalien puuttuminen, tehokas selluloosan pinta-alan muokkaus ja biomassan koon pienennys prosessin aikana (Zheng et al. 2014).

Alkaliesikäsittelyt suoritetaan alemmassa lämpötilassa verrattuna muihin esikäsittelymenetelmiin, mutta esikäsittelyaika on huomattavasti pidempi (Mosier et al. 2005). Alkali-esikäsittelyssä käytetään emäksiä poistamaan ligniiniä ja parantamaan polysakkaridien reaktiivisuutta. Käytettyjä emäksiä ovat natrium-, kalium-, kalsium ja ammoniumhydroksidit. (Mosier et al. 2005, Zheng et al. 2014) Kirjallisuudessa raportoidut lämpötilat prosesseille vaihtelevat välillä 20-150 °C ja käsittelyajat vaihtelevat tunneista päiviin. Ligniinin erotusta on saatu tehostettua lisäämällä ilmaa tai happea reaktioseokseen. (Mosier et al. 2005)

2.2.2 Hydrolyysi

Biomassan hydrolyysiin on käytössä happokatalysoitu ja entsyymikatalysoitu hydrolyysi. Happohydrolyysi voidaan suorittaa käyttäen joko laimeaa tai väkevää happohydrolyysiä. (Viikari & Alén 2011, Wijaya et al. 2014) Väkevän happohydrolyysin toimintalämpötila ja -paine ovat alempia kuin laimeassa happohydrolyysissä. Entsymaattiseen hydrolyysiin verrattuna väkevän happohydrolyysin reaktionopeus on suurempi, mikä tarkoittaa lyhyempää reaktioaikaa. Happohydrolyysi vaatii korroosiota kestävien materiaalien käyttöä sekä happojen talteenotto-prosessin, jotta prosessi on taloudellisesti kannattava. (Wijaya et al. 2014) Happohydrolyysi tuottaa sokerien hajoamistuotteita kuten furfuraalia, metanolia ja levuliinihappoa, jotka toimivat inhibiittoreina fermentoiville mikro-organismeille. Hydrolyysissä muodostuvasta sokeriliuoksesta käytetään termiä hydrolysaatti. (Moo-Young et al. 1985, Viikari & Alén 2011) Entsymaattinen hydrolyysi suoritetaan ympäristön paineessa ja lämpötilassa, mikä laskee laitekustannuksia. Entsymaattinen hydrolyysi ei vaadi hydrolysaatin neutralisointia tai inhiboivien tekijöiden poistoa. (Moo-Young et al. 1985) Entsymaattisen hydrolyysin teollista käyttöä rajoittaa entsyymien korkea hinta ja alhainen tehokkuus lignoselluloosaperäisen biomassan hydrolyysissä (Sindhu et al. 2016).

Happohydrolyysi on konversioprosessi, jossa selluloosa ja hemiselluloosa muunnetaan happojen avulla yksinkertaisiksi sokereiksi eli pentooseiksi ja heksooseiksi. Konversio voidaan suorittaa laimealla tai väkevällä happohydrolyysillä. Pentoosisokerit hajoavat nopeammin kuin heksoosit, joten kaksivaiheista prosessia voidaan käyttää korkeamman sokerisaannon saavuttamiseksi. Ensimmäinen vaihe suoritetaan laimealla happohydrolyysillä, jossa saadaan talteen hemiselluloosan pentoosi- ja heksoosisokerit. Tätä seuraa

väkevä happohydrolyysi, jossa pääasiassa saadaan talteen selluloosan sisältävä glukoosi. Happohydrolyysiin käytettyjä epäorgaanisia happoja ovat rikkihappo (H_2SO_4) ja -hapoke (H_2SO_3), suolahappo (HCl), fluorivetyhappo (HF), fosforihappo (H_3PO_4), typpihappo (HNO_3) ja trifluorietikkahappo ($\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$) sekä näiden yhdistelmät. (Viikari & Alén 2011)

Laimea happohydrolyysi suoritetaan yleensä 120-210 °C lämpötilassa. Prosessin kesto on minuuteista tuntiin (Loow et al. 2016). Epäorgaanisten happojen lisäksi orgaanisista hapoista maleiini-, fumaari- ja oksaalihappoa on käytetty laimeaan happohydrolyysiin (Zheng et al. 2014, Loow et al. 2016). Käytetty happo voidaan lisätä biomassaan joko sekoittamalla biomassan joukkoon, ruiskuttamalla biomassaan tai suodattamalla biomassan läpi reaktorissa. Prosessia lämmitetään joko kuumentamalla reaktorin seinämiä tai höyrystyötteellä. Hydrolysaatti on neutralisoitava ennen fermentointia. (Mosier et al. 2005, Loow et al. 2016)

Väkevä happohydrolyysi suoritetaan yleensä käyttämällä 70-77 % vahvaa rikkihapoketta. Biomassaan lisätään vettä laimentamaan happo 20-30 % pitoisuuteen. Prosessin lämpötila on 100 °C ja kesto tunnin. (Viikari & Alén 2011) Wijaya *et al.* (2014) suorittamassa tutkimuksessa männystä saatiin väkevässä happohydrolyysissä korkein sokerisaanto (52,3 %) 80 % happokonsentraatiolla 80 °C lämpötilassa prosessin kestäessä 30 minuuttia. Sokeriliuoksen ja käytetyn hapon erotukseen toisistaan voidaan käyttää kromatografista kolumnia tai anionin vaihtomembraania (Viikari & Alén 2011).

Entsyyttaattisessa hydrolyysissä puun esikäsittely on tärkeää prosessin tehokkuuden kannalta. Esikäsittely lisää pinta-alaa entsyymien käyttöön, mikä nopeuttaa hydrolyysiä ja kasvattaa sokerisaantoa. Monet fysikaaliset ja kemialliset esikäsittelymenetelmät tuottavat entsyymien toiminnalle haitallisia yhdisteitä, joten biologisten menetelmien kuten mikro-organismien käyttö on sopivampi vaihtoehto. (Sindhu et al. 2016) Hydrolyysissä käytettävät entsyymit ovat selluloosaa hajottavia sellulaaseja ja hemiselluloosaa hajottavia hemisellulaaseja. Prosessin olosuhteet määräytyvät entsyymien toiminnalle optimaalisten olosuhteiden mukaan. Useimpien entsyymien aktiivisuus on paras, kun pH on välillä 4-5 ja lämpötila on noin 50 °C. (Viikari & Alén 2011, Sindhu et al. 2016) Entsyyttaattisen hydrolyysin sokerisaantoon vaikuttaa merkittävästi käytetyn raaka-aineen ligniinipitoisuus, mutta ksylaanin poistolla on havaittu olevan suurempi vaikutus sellulaasien tehokkaampaan toimintaan (Sindhu et al. 2016).

2.2.3 Sokerien fermentointi

Fermentointi on konversioprosessi, jossa mikrobit sekä hapettavat että pelkistävät hiilihydraatteja eli sokereita yleensä hapettomissa olosuhteissa. Fermentoinnissa mikrobit hajottavat glukoosin pyruvaattihapoksi, jonka eri mikrobit voivat muuntaa eri biotuotteiksi. (Stanier 1977) Fermentoinnin avulla voidaan tuottaa alkoholeja ja karboksyylihappoja.

Alkoholit, jotka ovat herättäneet kiinnostusta kaupalliseen tuotantoon ovat etanoli, butanoli ja 2,3-butaanidioli. Fermentoinnilla voidaan tuottaa useita karboksyylihappoja kuten etikkahappoa, fumaarihappoa, maitohappoa, propionihappoa ja sukkiinihappoa. (Viikari & Alén 2011) Tässä alaotsikossa käydään läpi etanolin, butanolin ja maitohapon fermentointiprosessit.

Fermentointi voidaan suorittaa erillisenä hydrolyysin jälkeen tai samanaikaisesti hydrolyysin kanssa. Erillisen hydrolyysin ja fermentoinnin etuna on mahdollisuus optimoida kummankin vaiheen olosuhteet niille sopiviksi. Yhdistetyssä hydrolyysissä ja fermentoinnissa molemmat prosessit suoritetaan samassa säiliössä. Yhdistetyn entsyymaattisen hydrolyysin ja fermentoinnin etuna on sellulaasien toimintaa häiritsevien lopputuotteiden jatkuva poisto prosessista, mikä johtaa parempaan sokerisaantoon. Kolmas prosessikonfiguraatio on yhdistää entsyymien tuotanto, hydrolyysi ja fermentointi samaan prosessiin. (Viikari & Alén 2011)

Etanolin kysyntää on kasvattanut sen käyttö biopolttoaineena (Viikari & Alén 2011). Etanolin tuotanto polttoaineeksi on kaksinkertaistunut vuodesta 2007, ja vuonna 2016 etanolin tuotanto oli noin 92 miljoonaa tonnia. (Renewable Fuels Association 2017). Etanolia tuotetaan alkoholifermentoinnilla, jossa hiivat muuntavat heksoosisokereita etanoliksi ja hiilidioksidiksi (CO_2). Olosuhteet fermentoiville hiivoille ovat optimaaliset, kun prosessin lämpötila on 30-35 °C ja pH:n arvo 4-6. (Maiorella 1985) Etanolin tislaukseen puhtaaksi etanoliksi on kehitetty perinteisen tislauksen lisäksi vähemmän energiaa kuluttavia menetelmiä kuten tyhjötislaukset, membraanireaktori, strippaus ja liuottimilla uutto (Maiorella 1985, Viikari & Alén 2011). Vedetöntä etanolia voidaan tuottaa tyhjötislauksella alipaineen avulla tai atseotrooppisella tislauksella (Maiorella 1985).

Butanolia voidaan käyttää sellaisenaan polttomootoreissa sekä sekoitettuna dieselmootoreissa ja suihkuturbiinimootoreissa (Viikari & Alén 2011). Euroopan komission vuonna 2015 julkaistussa sokereista johdettujen biopolttoaineiden ja biokemikaalien markkinanäkymiä arvoivassa raportissa butanolin markkinakoon arvio on 3 miljoonaa tonnia vuodessa (E4Tech, RE-CORD, WUR 2015). Biobutanolia voidaan tuottaa asetoni-butanoli-etanoli-fermentoinnilla eli ABE-fermentoinnilla. ABE-fermentointi sisältää kaksi peräkkäistä vaihetta. Ensimmäinen vaihe on asidogeeninen, jossa muodostuu butaanihappoa. Tätä vaihetta seuraa fermentointivaihe, jossa butaanihappo muunnetaan butanoliksi. Biobutanolin lisäksi fermentointi tuottaa ei-toivottuja liuottimia eli asetonia ja etanolia. (Morone & Pandey 2014) Butanolin fermentointiin käytetty mikrobi pystyy fermentoimaan glukoosin lisäksi ksyloosia, arabinoosia, galaktoosia ja mannoosia, joita puuperäinen hydrolysaatti sisältää (Linden et al. 1985).

Maitohappoa tuotetaan homolaktisella fermentoinnilla, jossa maitohappobakteerit muuntavat pyruvaattihapon maitohapoksi (Stanier 1977). Useimmat maitohappoa tuottavat bakteerit kykenevät fermentoimaan vain heksoosisokereita. Maitohapon kysyntä on kasvanut, koska sitä käytetään raaka-aineena polylaktidille, joka on biohajoava vaihtoehto

öljypohjaisille muoveille. (Abdel-Rahman et al. 2011) Maitohapon markkinakoon arviointi vaihtelee lähteestä riippuen. Euroopan komission vuonna 2015 julkaistussa sokeista johdettujen biopolttoaineiden ja biokemikaalien markkinanäkymiä arvoivassa raportissa maitohapon markkinakoon arvio on noin 500 000 tonnia vuodessa ja kansainvälisen energiajärjestön IEA:n vuonna 2012 julkaisemassa biokemikaaleja arvoivassa raportissa maitohapon markkinakooksi on arvioitu noin 700 000 tonnia vuodessa, mutta tuotannon uskotaan kasvavan biomuovien markkinoiden kasvun myötä. (Jong et al. 2012, E4Tech, RE-CORD, WUR 2015) Optimaalinen lämpötila maitohappofermentoinnissa on 37-43 °C ja pH:n on oltava yli 4, koska alhainen pH inhiboi maitohapon tuotantoa. Kalسيومkarbonaattia (CaCO_3) sekä natrium (NaOH) ja ammoniumhydroksidia (NH_4OH) voidaan käyttää pitämään pH vakiona. (Abdel-Rahman et al. 2011) Maitohappo kerätään talteen kuumentamalla fermentointiliuos 80-100 °C lämpötilaan ja nostamalla pH arvoon 10-11. Tämän jälkeen liuos suodatetaan tai dekantoidaan. Maitohappo on syövyttävä aine, mikä on huomioitava prosessilaitteiston materiaalivalinnoissa. (Vickroy 1985)

2.2.4 Sokerien kemiallinen käsittely

Hydrolysaatin sisältämät sokerit voidaan tunnetuilla kemiallisilla menetelmillä muuntaa biokemikaaleiksi, jotka voivat joko suoraan korvata öljypohjaisen kemikaalin tai toimia uudenlaisena vaihtoehtona perinteisille petrokemian tuotteille (Alén 2011, E4Tech, RE-CORD, WUR 2015). Heksoosi- ja pentoosisokereista on mahdollista johtaa lukuisia platform-kemikaaleja, joista voidaan valmistaa liuottimia, polymeerejä ja polttoaineita. Kiinnostusta herättäneitä platform-kemikaaleja, joista voidaan valmistaa laaja valikoima muita teollisuuden kemikaaleja, ovat furfuraali, 5-hydroksimetyylifurfuraali (5-HMF) ja levuliinihappo. (Serrano et al. 2012, Delidovich et al. 2014, Wang et al. 2015) Euroopan komission vuonna 2015 julkaistussa sokereista johdettujen biopolttoaineiden ja biokemikaalien markkinanäkymiä arvoivassa raportissa furfuraalin nykyinen markkinakoko on arvioitu välille 300 000-700 000 tonnia vuodessa, 5-HMF:n arvio on 100 tonnia vuodessa ja levuliinihapon kohdalla arvio on 3000 tonnia vuodessa. Edellä mainitut arviot eivät huomioi kemikaalien sovelluskohteiden markkinakokoa tai -potentiaalia. 5-HMF voi toimia prekursorina esimerkiksi biopohjaiselle para-ksyleenille tai 2,5-furaanidikarboksyylihapolle (FDCA), joka voi toimia biopohjaisena vaihtoehtona muoveille, liuottimille ja hartseille. Para-ksyleenin markkinakoko on arviolta 36 miljoonaa tonnia vuodessa ja FDCA:n markkinapotentiaalin arvio on 50 miljoonaa tonnia vuodessa. (E4Tech, RE-CORD, WUR 2015)

Biokemikaalien valmistuksessa käytetään dehydrausta, isomerointia, hapetusta, vedytystä ja happo- tai emäskatalysoituja reaktioita (Alén 2011, Serrano et al. 2012) Furfuraalin, 5-HMF:n ja levuliinihapon synteesit tapahtuvat polaarissa väliaineessa käyttäen epäorgaanisia happoja katalyytteinä. Happokatalysoidun menetelmän käyttö aiheuttaa korroosiota ja vaikeuttaa tuotteen talteenottoa, mikä on johtanut vaihtoehtoisten menetelmien tutkintaan. Epäorgaanisten happojen korvaamista on tutkittu käyttämällä uusia

katalyyttejä kaksifaasisysteemissä. (Delidovich et al. 2014, Wang et al. 2015) Kaksifaasisysteemi sisältää polaarisen ja orgaanisen nesteen. Tuotettu kemikaali siirtyy orgaaniseen nesteeseen, mikä estää tuotteiden edelleen hajoamista ja helpottaa tuotteen keräämistä. (Delidovich et al. 2014)

Furfuraalia käytetään öljyn jalostuksessa, muoveissa, lääketeollisuudessa ja maatalouden kemikaaleissa (Viikari & Alén 2011). Furfuraalin valmistukseen käytetään hemiselloosan pentoosisokereita, jotka sisältävät ksylaaneja (Viikari & Alén 2011, Wang et al. 2015). Furfuraalin teolliseen valmistukseen käytetään epäorgaanisia happoja kuten rikkihappoa korkeassa lämpötilassa ($> 160\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Viikari & Alén 2011, Zhang et al. 2011, Wang et al. 2015). Furfuraalin synteesissä ksylaanin hydrolyysi tuottaa ksyloosia, josta dehydruuksen kautta muodostuu furfuraalia. Furfuraalin valmistukselle on tutkittu korvaavia menetelmiä käyttäen esimerkiksi ionisia nesteitä, orgaanisia liuottimia ja kaksifaasisysteemiä. Lisäksi happokatalyyttien sijaan metallikloridien käyttöä on ehdotettu tehokkaana ja ympäristöystävällisenä vaihtoehtona. Wang *et al.* (2015) tutki furfuraalin tuottamista pyökin pentoosisokereista kaksifaasisysteemissä, jossa käytettiin tinakloridia (SnCl_4) katalyyttinä. Kaksifaasisysteemissä käytettiin 2-metyylitetrahydrofuraanin ja veden yhdistelmää. Menetelmällä saavutettiin 78,1 % sokerisaanto, kun sokereita käsiteltiin kahden tunnin ajan $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa.

5-Hydroksimetyylifurfuraalia valmistetaan heksoosien dehydruuksella käyttäen katalyyttinä homogeenistä orgaanista happoa tai heterogeenistä katalyyttiä. Reaktiossa käytetty lämpötila vaihtelee välillä $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sekundääriset reaktiot voidaan minimoida käyttämällä väliaineena korkean kiehumispisteen orgaanisia liuottimia. Glukoosi voidaan isomerisoida katalyytin avulla fruktoosiksi, jonka selektiivisyys 5-HMF:n muodostumiselle on parempi. (Serrano et al. 2012) Levuliinihappoa pidetään yhtenä lupaavimmista lignoselluloosaperäisistä platform-kemikaaleista muille kemikaaleille sekä polttoaineille ja se voi toimia esimerkiksi synteettisten kumien, nailonin kaltaisten polymeerien ja muovien prekursorina (Viikari & Alén 2011, Delidovich et al. 2014, Yan et al. 2015). Levuliinihapon valmistuksen välituote on 5-HMF, joka uudelleen dehydruuksella tuottaa levuliinihappoa. Levuliinihappoa voidaan tuottaa patentoidulla Biofine-prosessilla, joka tapahtuu kaksivaiheisessa reaktorissa ja käyttää laimeaa rikkihappoa katalyyttinä. (Yan et al. 2015) Ensimmäisessä reaktorissa, jossa tapahtuu välituotteen 5-HMF muodostuminen, lämpötila on $210\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja paine on 25 baaria. Seuraavan reaktorin lämpötila on $190\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja paine on 14 baaria. (Serrano et al. 2012) Biofine-prosessin sivutuotteena syntyy metaani (CH_2O_2) - eli muurahaishappoa (Yan et al. 2015).

2.2.5 Anaerobinen mädätys

Anaerobinen mädätys on prosessi, jossa mikrobit hajottavat orgaanisen aineksen hapetomissa olosuhteissa tuottaen biokaasua. Biokaasu koostuu pääasiassa metaanista (CH_4) ja hiilidioksidista. (Alén & Alén 2011, Zheng et al. 2014) Biokaasun tuotanto anaerobisen mädätyksen kautta on yksi energiatehokkaimmista menetelmistä bioenergian tuotantoon

(Weiland 2010, Zheng et al. 2014). Anaerobisen mädätyksen prosessivaiheet ovat hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi (Zheng et al. 2014). Hydrolyysissä mikro-organismit hajottavat biomassan liukoiksi hiilihydraateiksi, jotka asidogeneesi vaiheessa fermentoituvat lyhytketjuisiksi karboksyylihapoiksi. Asetogeeniset mikrobit muuntavat lyhytketjuiset karboksyylihapot asetaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi (H_2), joista metanogeneesi vaiheessa muodostuu metaania. (Alén 2011, Zheng et al. 2014) Metanogeneesi oletetaan anaerobisen mädätyksen nopeutta rajoittavaksi vaiheeksi, koska metanogeenit ovat neljästä mikrobiryhmästä herkimpiä ympäristöolosuhteiden muutoksille (Zheng et al. 2014).

Lignoselluloosaperäisen biomassan biohajoavuutta hidastaa selluloosan kristallisuus, rajoitettu pinnan saavutettavuus ja polymeroitumisaste sekä ligniinin ja hemiselluloosan määrä. Biomassan esikäsittely vaaditaan yleensä ennen anaerobista mädätystä, jotta selluloosan ja hemiselluloosan polymeeriketjut ovat mikrobien toiminnalle helpommin saatavilla. Anaerobinen mädätysprosessi voidaan luokitella kiinteään ja nestemäiseen prosessiin riippuen mädätettävän substraatin kiintoainepitoisuudesta. Kiinteä anaerobinen mädätys käyttää yleensä yli 15 % kiintoainetta sisältävää substraattia. Nestemäisten prosessien reaktionopeus on yleensä korkeampi ja viipymäaika lyhyempi. Kiinteän prosessin etuna on pienempi reaktoritilavuus ja alhaisempi energiantarve. (Zheng et al. 2014) Anaerobinen mädätys voi olla mesofiilinen (35-42 °C) tai termofiilinen (45-60 °C) lämpötilaolosuhteiltaan. Termofiiliset prosessit ovat herkempiä lämpötilan vaihteluille ja ammoniakki-inhibitiolle. (Weiland 2010)

Biokaasua voidaan käyttää liikennepolttoaineena, mutta tätä varten sen metaanipitoisuus on nostettava ja siitä täytyy poistaa rikkivety (H_2S) sekä halogenoidut yhdisteet (Alén 2011). Rikkivedyn poistoon käytetään yleensä biologista rikinpoistoa, jossa biokaasu käsitellään pienellä määrällä ilmaa hyödyntäen bakteerin toimintaa. Rikinpoistoon voidaan käyttää myös rautapitoista liuosta, joka sitoo rikin liukenemattomaan muotoon, mutta menetelmä on kallis. Yleisimmät menetelmät hiilidioksidin poistoon ovat märkäpesuri, kaasun pesu orgaanisilla liuottimilla kuten polyeteeni glykolilla sekä PSA-prosessin (Pressure swing adsorption) käyttö. (Weiland 2010)

2.3 Termokemialliset konversioprosessit

Puuperäisen biomassan termokemiallinen konversio johtaa aina tuoteseokseen, joka sisältää vaihtelevan määrän kaasuja, kondensoituja nesteitä ja kiinteää hiiltä (Konttinen et al. 2011). Termokemialliset konversioprosessit voidaan jakaa biomassan kaasutukseen, pyrolyysiin ja nesteyttämiseen. Biomassan poltto kuuluu myös termokemiallisiin konversioprosesseihin, mutta se on jätetty huomioimatta, koska prosessi johtaa suoraan energiantuotantoon. (Basu 2010, Konttinen et al. 2011) Energiantuotannon lisäksi termokemialliset konversioprosessit ovat tärkeitä kemikaalien ja liikennepolttoaineiden valmistuksen kannalta (Basu 2010). Konversioprosessin valintaan vaikuttaa biomassan ominaisuudet, haluttu lopputuote sekä taloudelliset ja ympäristö näkökulmat. Haluttujen lopputuotteiden osuuksiin vaikuttaa olennaisesti käytetty konversiometodi sekä reaktio-olosuhteet. Verrattuna hydrolyysipohjaisiin konversioprosesseihin termokemialliset prosessit ovat melko nopeita eivätkä tarvitse suuria määriä vettä tai kemikaaleja. Termokemiallisten konversioprosessien haittana on useiden tuotteiden syntyminen pieninä määrinä johtuen konversion aikana esiintyvistä ei-selektiivisistä reaktioista. Reaktioiden selektiivisyyttä voidaan parantaa katalyyttien avulla. (Konttinen et al. 2011)

Kaasutuksen ja pyrolyysin erona on hapettavan aineen puuttuminen pyrolyysistä. Kaasutuksen haluttu lopputuote on pääasiassa tuotekaasu, jota voidaan muokata eri tavoin riippuen halutusta lopputuotteesta. Pyrolyysissä halutut tuotteet ovat hiili ja kondensoidut nesteet, joita nimitetään bioöljyksi. Biomassan nesteytys tuottaa myös nestemäisen lopputuotteen. (Basu 2010, Alén 2011) Puuperäinen biomassa on yleensä esikäsitteltävä ennen sen termokemiallista konversiota johtuen biomassan heterogeenisyydestä ja vesipitoisuudesta. Esikäsittelyyn sisältyy yleensä biomassan murskaus, kuivaus ja jauhaminen. (Konttinen et al. 2011) Torrefiointi on terminen käsittely, jota voidaan käyttää puuperäisen biomassan esikäsittelyyn ennen kaasutusta parantamaan biomassan energiasisältöä. Torrefiointi voidaan luokitella miedoksi pyrolyysiksi, koska se suoritetaan ilman happea useiden minuuttien ajan 225-300 °C lämpötilassa. (Basu 2010, Konttinen et al. 2011)

2.3.1 Katalyytit

Katalyyssissä suhteellisen pieni määrä materiaalia, jota kutsutaan katalyytiksi, kasvattaa kemiallisen reaktion reaktionopeutta ilman, että reaktio kuluttaa tätä materiaalia (Burwell 1988). Katalyyttejä käytetään eniten fossiilisten polttoaineiden jalostuksessa ja kemikaalien tuotannossa, mutta katalyyttien käyttö on myös olennaista, kun halutaan tuottaa polttoaineita tai kemikaaleja biomassasta (Somorjai 2010). Katalyyttejä hyödynnetään esimerkiksi synteetikaasun prosessoinnissa, bioöljyn jalostuksessa ja biomassan hydrotermisissä konversioprosesseissa (Qi et al. 2007, Konttinen et al. 2011).

Katalyyssi on homogeeninen, kun lähtöaineet, tuotteet ja katalyytti ovat samassa faasissa (yleensä nestemäinen), ja heterogeeninen, kun katalyytti on eri faasissa (yleensä kiinteä)

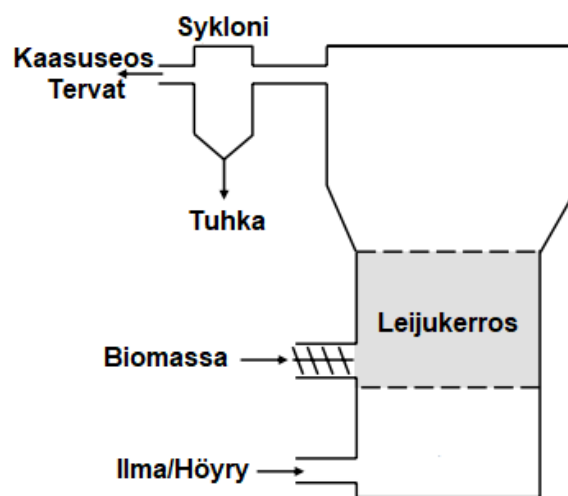
kuin lähtöaineet ja tuotteet (Burwell 1988). Katalyytille tärkeitä ominaisuuksia ovat aktiivisuus, selektiivisyys ja käyttöikä. Katalyytin aktiivisuudella tarkoitetaan katalyytin kykyä muuntaa lähtöaineita tuotteiksi ja selektiivisyydellä katalyytin kykyä tuottaa haluttua tuotetta kaikista mahdollisista tuotteista. Katalyytin käyttöikä tarkoittaa aikaa, jonka katalyytti säilyttää riittävän aktiivisuus tai selektiivisyys tason. (Spencer 1989) Katalyyttinen aktiivisuus on yleensä verrannollinen pinta-alaan, mistä johtuen tukiaineelliset katalyytit ovat laajasti käytettyjä (Burwell 1988, Somorjai 2010). Useimmat teollisuudessa käytetyt katalyytit valmistetaan joko saostamalla, jolloin aktiivinen yhdiste ja tukiaine valmistetaan yhdessä, tai kyllästämällä aktiivinen yhdiste tukiaineen pintaan (Spencer 1989). Tukiaineena voidaan käyttää alumiinioksidia (Al_2O_3), piidioksidia (SiO_2), muita oksideja (Mg, Zr), hiiltä, fosfaatteja, sulfideja tai karbonaatteja. Metallikatalyyteissä käytetään yleensä useampaa kuin yhtä metalliyhdistettä. Metallikatalyyttien tukiaineena voidaan käyttää pelkistäviä oksideja (esim. Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), mikä yleensä parantaa katalyyttistä aktiivisuutta ja selektiivisyyttä. Kiteytymättömän piidioksidi- ja alumiinioksidikatalyytin käyttöä joissakin sovelluksissa on korvattu zeoliiteilla johtuen niiden paremmasta aktiivisuudesta ja selektiivisyydestä. Zeoliitit ovat alumiinisilikaattipohjaisia mikrohuokoisia materiaaleja, joiden selektiivisyys perustuu huokoskokoon, jonka vain halutut molekyylit pystyvät läpäisemään. (Somorjai 2010)

Katalyytin deaktivoinnin jälkeen katalyytti regeneroidaan tai korvataan uudella. Katalyytin regenerointimenetelmä riippuu deaktivointiin johtaneista syistä (Somorjai 2010). Syy voi olla fyysinen tai epäpuhtauksien, lähtöaineiden tai väliaineiden aiheuttama myrkytys (Spencer 1989). Katalyytin myrkytyksellä tarkoitetaan katalyytin aktiivisen pinnan tukkeutumista tai pinnan rakenteen muutosta, mikä johtaa katalyyttisen aktiivisuuden alenemiseen (Spencer 1989, Somorjai 2010). Jos deaktivointiin johtuu katalyytin pintaan kerrostuneesta hiilestä, regenerointiin voidaan käyttää kuumennusta ilmalla tai hapella, mikä polttaa hiilen. Epäpuhtauksien poisto katalyytistä on huomattavasti haasteellisempaa. (Somorjai 2010)

2.3.2 Kaasutus

Kaasutus on biomassalle käytetty terminen prosessi, johon on lisätty kontrolloitu määrä happea (Basu 2010, Alén 2011). Kaasutuksessa voidaan kiinteän polttoaineen lisäksi käyttää nestemäisiä biomassoja ja kaasuja (Basu 2010). Biomassan kaasutus tapahtuu yleensä 800-1000 °C lämpötilassa. Biomassan esikäsittely ennen kaasutusta on tärkeää, koska kaasutusprosessiin vaikuttaa käytetyn biomassan partikkelikoko ja kosteuspitoisuus. (Konttinen et al. 2011) Prosessissa tuotettua kaasuseosta kutsutaan synteetikaa-suksi, jossa hiilimonoksidi (CO) ja vety ovat haluttuja kaasukomponentteja. Synteetikaa-sun käyttötarkoituksesta riippuen prosessin happisyytteenä voidaan käyttää happea, höyryä, hiilidioksidia tai näiden yhdistelmää. Reaktoria, jossa biomassan kaasutus tapahtuu, kutsutaan kaasuttimeksi. (Basu 2010, Konttinen et al. 2011)

Kaasutukseen käytetyt reaktorityypit ovat leijupeti-, kiinteäpeti- ja pölykaasutin. Kiinteäpetikaasuttimissa sekoitus on haasteellista, mikä aiheuttaa lämpötilan vaihtelua reaktorin sisällä johtaen tervojen muodostumiseen. (Basu 2010, Konttinen et al. 2011) Tämän takia kiinteäpetikaasutin on vaikeasti skaalattavissa ylöspäin eikä täten sovellu biomassan kaasuttamiseen. Pölykaasutin ei sovellu hyvin kiinteän biomassan kaasutukseen, koska kaasuttimeen syötettävien partikkelien koko on oltava noin $100\ \mu\text{m}$. (Konttinen et al. 2011) Leijupetikaasuttimissa ilma syötetään yleensä reaktorin pohjasta, mikä mahdollistaa biomassan erinomaisen sekoittumisen ja välittömän kontaktin ilman kanssa (Basu 2010). Leijupeti soveltuu hyvin biomassan kaasutukseen ja voi olla tyypiltään kuvassa 7 esitetty kerrosleijupeti- tai kiertoleijupetikaasutin riippuen leijupetikaasun nopeudesta (Konttinen et al. 2011).

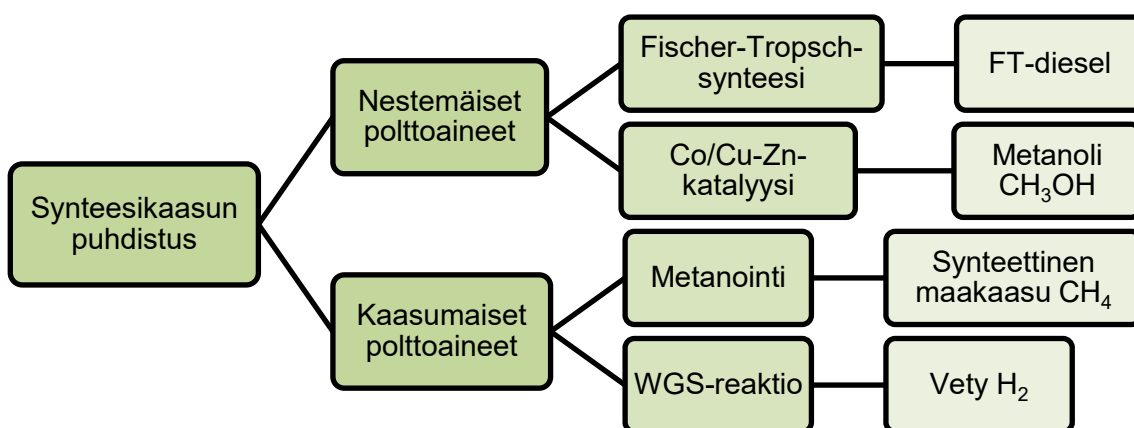


Kuva 7 Kerrosleijupetikaasuttimen periaatekuva perustuen lähteeseen (Basu 2010)

Kaasutuksessa biomassapartikkelit käyvät läpi kolme vaihetta, jotka tapahtuvat osittain peräkkäin sekä osittain samanaikaisesti. Ensimmäisessä vaiheessa partikkeli kuivuu, jolloin siitä haihtuu vesi. Tätä seuraa partikkelipyrolyysi, jonka aikana haihtuvat yhdisteet muuntuvat kevyiksi hiilivedyiksi, tervoiksi, öljyiksi, fenoleiksi ja muiksi raskaimmiksi hiilivedyiksi. Jäljelle jäänyt partikkeli eli puuhiili hapettuu kaasutusreaktioissa jäännöstuhkaksi. Muodostunut synteetikaasu sisältää hiilimonoksidin ja vedyn lisäksi hiilidioksidia, metaania, vesihöyryä ja typpeä. (Basu 2010, Konttinen et al. 2011) Synteetikaasun vetypitoisuutta saadaan nostettua käyttämällä ilman sijaan höyryä, johtuen vesikaasureaktiosta, joka käydään läpi alaotsikossa 2.3.2. Kaasuttimesta poistuva synteetikaasu sisältää epäpuhtauksia, jotka on poistettava ennen kaasun jatkokäyttöä riippuen kaasun jatkokäytöstä. (Basu 2010)

2.3.3 Synteesikaasun prosessointi

Synteesikaasun prosessointiin voidaan käyttää eri menetelmiä riippuen synteesikaasun käyttötarkoituksesta. Synteesikaasun prosessoinnin ensimmäinen vaihe on yleensä laitteistolle ja katalyyttisille prosesseille haitallisten epäpuhtauksia poisto. Synteesikaasussa esiintyviä epäpuhtauksia ovat pienpartikkelit, alkali- ja raskasmetallit, tervat, typpi, rikki ja kloori. Kaasun puhdistuksen lisäksi synteesikaasun koostumusta voidaan muokata vesikaasu- eli water-gas-shift (WGS) -reaktiolla ja reformoinnilla. Synteesikaasusta voidaan valmistaa polttoaineita ja kemikaaleja kuvassa 8 esitettyjen kemiallisten synteesireittien kautta. (Konttinen 2011)



Kuva 8 Synteesikaasun prosessointi kemikaaleiksi ja polttoaineiksi

Synteesikaasun puhdistus alkaa yleensä poistamalla pienhiukkaset mekaanisesti suodatimilla kuten syklonilla (Basu 2010, Konttinen et al. 2011). Orgaanisista epäpuhtauksista tervat ovat ei-toivotuimpia. Tervojen poistoon voidaan käyttää pesua orgaanisella nesteellä, katalyyttistä krakkausta nikkelipohjaisella (Ni) katalyytillä tai höyryreformointia korkeassa lämpötilassa. (Basu 2010) Synteesikaasu syötetään reformeriin kaasutimesta, joten reformeri toimii yleensä samassa paineessa kuin kaasutin. Reformeriin syötetään höyryä sekä ilmaa tai happea. Prosessin lämpötila vaihtelee käytetyn katalyytin mukaan. Katalyytin avulla tervat ja raskaat hiilivedyt muunnetaan halutuiksi synteesikaasun komponenteiksi eli vedyksi ja hiilimonoksidiksi. Tervojen ja pienpartikkelien poiston jälkeen synteesikaasu voidaan jäähdyttää alle 150 °C ja puhdistaa märkäpesurissa. Synteesikaasua ruiskutetaan yleensä veden ja natriumhydroksidin seoksella, joka poistaa alkali- ja raskasmetallit sekä rikki- ja typpiyhdisteet. Reformerin ja märkäpesurin lisäksi synteesikaasua voidaan puhdistaa absorptiokolumnissa. (Konttinen et al. 2011)

WGS-reaktio on katalyyttinen prosessi, jota käytetään vedyn tuotantoon. WGS-reaktiolla muokataan synteesikaasun vedyn suhdetta hiilimonoksidiin. Vetyä tuotetaan reaktiolla, jossa hiilimonoksidi reagoi veden kanssa muodostaen vetyä ja hiilidioksidia. Synteesikaasun syöttö reaktoriin tapahtuu 200-500 °C lämpötilassa. (Basu 2010, Konttinen et al.

2011) Katalyyttinä käytetään kiinteää rautakatalyyttiä (Fe) ja vedyn tuotantoa voidaan tehostaa lisäämällä reaktoriin höyryä (Somorjai 2010, Konttinen et al. 2011).

Fischer-Tropsch-synteesillä voidaan tuottaa nestemäisiä hiilivetyjä synteesikaasusta. Jos synteesikaasun vetypitoisuus on alhainen, synteesiä edeltää WGS-reaktori. (Basu 2010) Fischer-Tropsch-synteesin tuotejakaumaa on vaikea mallintaa, johtuen reaktioiden huonosta selektiivisyydestä. Synteesin lopputuote on monimutkainen seos, joka sisältää bensiini- ja dieselfraktioita sekä vahoja. (Basu 2010, Konttinen et al. 2011) Shellin kehittämällä menetelmällä, jossa synteesi suoritetaan kahdessa vaiheessa, voidaan parantaa tuotteiden selektiivisyyttä. Ensimmäisessä vaiheessa synteesikaasu muunnetaan pitkäketjuisiksi hiilivetyvahoiksi, jotka voidaan kevyellä vetykrakkauksella muuntaa selektiivisesti halutuiksi tuotteiksi. Biodieselin tuotantoon sopiva Fischer-Tropsch-synteesi suoritetaan 10-40 baarin paineessa ja 200-240 °C lämpötilassa käyttäen koboltti- (Co) tai rautakatalyyttiä. Synteesi on eksotermisen ja luovuttaa ylimääräistä lämpöä, joka on poistettava prosessista. (Konttinen et al. 2011)

Biopohjaista synteettistä maakaasua (SNG) eli metaania on mahdollista valmistaa puhdistetusta synteesikaasusta (Basu 2010, Konttinen et al. 2011). Synteettisen maakaasun valmistus vaatii synteesikaasulta korkeaa metaanipitoisuutta ja alhaista vetypitoisuutta. Riittävän metaanipitoisuuden saavuttamiseksi kaasutuksessa on käytettävä katalyyttiä. (Basu 2010) Metaania syntyy metanointireaktion avulla, jossa hiilimonoksidi ja vety muodostavat metaania ja vesihöyryä nikkelipohjaisen katalyytin avulla (Somorjai 2010, Konttinen et al. 2011). Kaikki metanointireaktiot ovat eksotermisiä, joten ylimääräinen lämpö on poistettava prosessista. (Konttinen et al. 2011)

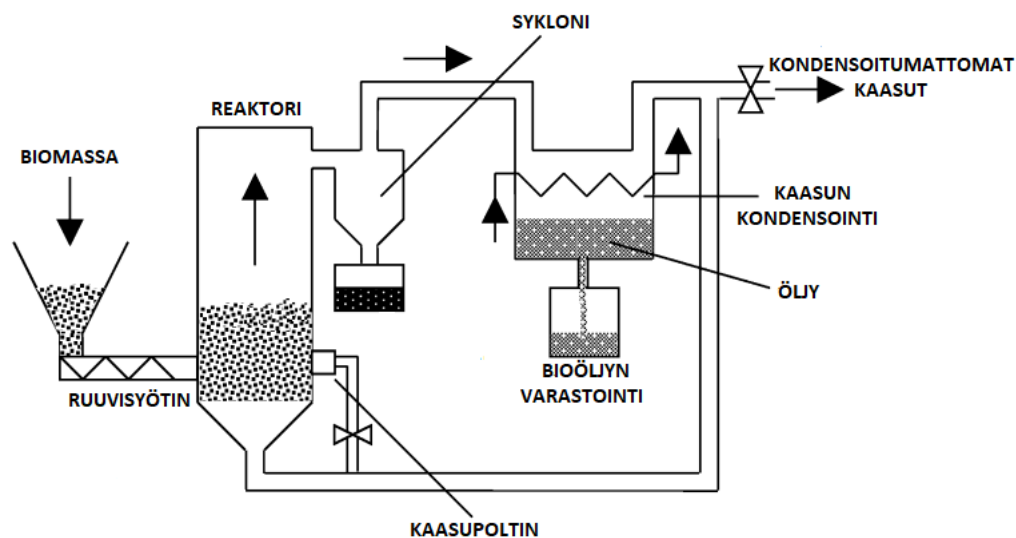
Synteesikaasusta voidaan valmistaa öljypohjaisia polttoaineita korvaavia nestemäisiä biopolttoaineita, kuten metanolia ja dimetyylieetteriä (DME). Suurin osa metanolista valmistetaan nykyään synteesikaasun katalyyysillä, joten tämä tekniikka on jo täysin kaupallistunut. (Basu 2010, Konttinen et al. 2011) Synteesikaasu käsitellään koboltti/kuparisinkki (Co/Cu-Zn) -pohjaisella katalyytillä 220-300 °C lämpötilassa ja 50-100 baarin paineessa. Reaktiossa yksi mooli hiilimonoksidia reagoi kahden vetymoolin kanssa tuottaen yhden moolin metanolia. DME:n valmistus metanolista tapahtuu alumiinikatalyytin avulla. Katalyyysi tapahtuu 310 °C lämpötilassa ja 26 baarin paineessa. (Konttinen et al. 2011)

2.3.4 Pyrolyysi

Pyrolyysissä biomassa hajoaa termisesti hapettomissa olosuhteissa ilman ulkoista vaikuttavaa ainetta muodostaen kondensoituvia kaasuja, biohiiltä ja kondensoitumattomia kaasuja. (Basu 2010, Kan et al. 2016) Kondensoituvat kaasut jäähtyvät pyrolyysireaktorin jälkeen nesteeksi, jota kutsutaan bioöljyksi (Basu 2010). Pyrolyysi voidaan jakaa hitaaseen, nopeaan ja flash-pyrolyysiin. Pyrolyysityypit eroavat toisistaan viipymääjän, läm-

pötilan ja lämmönsiirtonopeuden sekä tuotejakauman perusteella. Hidas pyrolyysi soveltuu biohiilen tuotantoon, kun taas nopealla ja flash-pyrolyysillä pyritään tuottamaan pääasiassa bioöljyä. (Basu 2010, Kan et al. 2016) Puuperäinen biomassa on esikäsiteltävä ennen pyrolyysiä, jotta lignoselluloosarakenne saadaan rikottua ja tehostettua pyrolyysiä (Kan et al. 2016). Esikäsittelyyn voidaan käyttää fysikaalista partikkelikoon pienennystä, mikä helpottaa kondensoituvien kaasujen poistumista reaktorista ennen kuin ne käyvät läpi sekundäärisiä reaktioita johtaen korkeampaan bioöljyisaantoon (Basu 2010). Lisäksi esikäsittelyyn voidaan käyttää torrefiointia tai muita fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia menetelmiä. Pyrolyysiin voidaan myös käyttää katalyyttejä tehostamaan prosessia. (Kan et al. 2016)

Pyrolyysiin yleisimmin käytetyt reaktorityypit ovat kerrosleijupeti- ja kiertoleijupetireaktorit. Kerrosleijupetireaktorissa biomassan syöttö tapahtuu reaktorin sivusta ja petiä leijuttavan kaasun syöttö reaktorin pohjasta. Kiertoleijupetireaktori toimii samalla periaatteella kuin kerrosleijupeti, mutta kiertoleijupetiin on yhdistetty toinen reaktori, johon hiili ja petimateriaalina toimiva hiekka syötetään hiekan uudelleen syöttöä varten. (Konttinen et al. 2011) Pyrolyysireaktoriin syötetään yleensä inerttiä kaasua, mutta muitakin kaasuja voidaan käyttää muokkaamaan prosessia (Kan et al. 2016). Esimerkiksi höyryä, vetyä, hiilidioksidia ja hiilimonoksidia sekä metaania on käytetty pyrolyysiin rajoitetusti, jotta kaasutusreaktioita ei tapahdu merkittävästi (Basu 2010, Kan et al. 2016) Kuvassa 9 on esitetty pyrolyysilaitoksen toiminta yksinkertaistetulla periaatekuvalla.



Kuva 9 Pyrolyysilaitoksen periaatekuva perustuen lähteeseen (Basu 2010)

Hitaassa pyrolyysissä lämpötila voi vaihdella välillä 300-800 °C ja viipymäaika reaktorissa on jopa useita tunteja. Tyypillisesti hidas pyrolyysi tuottaa biomassan kuiva-aineeseen nähden 35 % biohiiltä, 35 % kaasuja ja 30 % bioöljyä. Nopeassa pyrolyysissä lämpötila on yleensä välillä 450-650 °C ja viipymäaika muutaman sekunnin. (Kan et al. 2016)

Tätä seuraa nopea jäähdytys, jolla estetään sekundääriset reaktiot ja tuotetaan haluttu kondensaatti eli bioöljy (Qi et al. 2007, Kan et al. 2016). Bioöljysaannon maksimoinniksi pyrolyysissä muodostunut primäärihiili on poistettava nopeasti. Nopea pyrolyysi tuottaa biomassan kuiva-aineeseen nähden yleensä 60-70 % bioöljyä, 13-25 % kaasuja ja 12-15 % hiiltä. Flash-pyrolyysi vaatii syötteeltä erittäin pienen partikkelikoon ja korkean lämpötilan, joka on välillä 800-1000 °C. Bioöljysaanto on tyypillisesti biomassan kuiva-aineeseen nähden 75 % ja loput ovat kaasuja ja hiiltä. (Kan et al. 2016)

Pyrolyysissä vapautuvat kondensoitumattomat kaasut sisältävät hiilidioksidia, hiilimonoksidia, vetyä ja kevyitä hiilivetyjä kuten metaania ja etaania sekä pienissä määrin typpi- ja rikkiyhdisteitä. Kondensoitumattomia kaasuja voidaan käyttää kuvan 9 mukaisesti pyrolyysireaktorin lämmittämiseen, sähköön tuotantoon, tuottamaan yksittäisiä kaasukomponentteja tai nestemäisten polttoaineiden tuotantoon katalyyysillä. (Basu 2010, Kan et al. 2016) Bioöljy on eri yhdisteiden seos ja suurin ero hiilivetytyypojaisiin polttoaineisiin on bioöljyn korkea vesi (20-30 %) ja happi (53,3 %) -pitoisuus (Qi et al. 2007, Basu 2010, Konttinen et al. 2011). Bioöljyjen kuiva-ainepitoisuus on välillä 0,01-0,5 % (Konttinen et al. 2011). Bioöljyn viskositeetti riippuu käytetystä raaka-aineesta sekä pyrolyysiprosessista. Viskositeettiä voidaan alentaa lisäämällä bioöljyyn metanolia tai etanolia. (Qi et al. 2007) Bioöljyt ovat syövyttäviä (pH 2-3), mikä johtuu niiden huomattavasta karboksyylihappopitoisuudesta. Tämä aiheuttaa erityisiä materiaalivaatimuksia laitteistolle, jota tarvitaan bioöljyn käsittelyyn ja jalostukseen. (Qi et al. 2007, Konttinen et al. 2011)

Korkean viskositeetin, termisen epästabiiliuden sekä syövyttävyyden vuoksi bioöljy vaatii jatkojalostusta, jotta sitä voidaan käyttää polttoaineena moottoreissa. Bioöljyä voidaan käyttää myös raaka-aineena kemikaaleille, lisäaineena lannoite- ja lääketeollisuudessa sekä hajun parannusaineena elintarviketeollisuudessa. Bioöljystä voidaan erottaa esimerkiksi fenoleita hartsien valmistukseen ja haihtuvia orgaanisia happoja jäänsulatusaineita varten. Bioöljyjen jatkojalostukseen polttoaineiksi on käytetty katalyyttistä krakkausta, hapen poistoa vedyn avulla (hydrodeoxygenation) ja höyryreformointia (Qi et al. 2007, Kan et al. 2016). Katalyyttistä krakkausta on pidetty edullisena menetelmänä kevyempien hiilivetyjen jalostukseen bioöljystä, mutta menetelmän ongelmina ovat korkea koksini muodostus ja huono polttoaineen laatu. Bioöljyn vetykäsittely suoritetaan vedyn ja katalyytin avulla paineistetuissa olosuhteissa. Vetykäsittely poistaa bioöljystä hapen veden ja hiilidioksidin muodossa. Vetykäsittelyn ongelmana on prosessin keskeytyminen katalyytin deaktivoinnin ja reaktorin tukkeutumisen vuoksi. Vedyn tuottaminen höyryreformoinnilla leijupedissä vaikuttaa lupaavalta jatkojalostusmenetelmältä bioöljylle, mutta ongelmana on ollut katalyytin deaktivointi. Bioöljyn jalostus polttoaineiksi ja kemikaaleiksi vaatii lisää tutkimusta halvempien erotus- ja jalostusmenetelmien kehittämiseksi. (Qi et al. 2007)

2.3.5 Hydrotermiset konversioprosessit

Hydrotermiset konversioprosessit suoritetaan korkeissa lämpötiloissa ja nestemäisessä vedessä, mikä mahdollistaa kosteiden biomassojen hyödyntämisen. Prosessin paine on joko yhtä suuri veden höyrystymispaineen kanssa tai suurempi, jotta vesi pysyy nestemäisessä faasissa. (Kruse et al. 2013) Yli- tai alikriittinen vesi toimii liuottimena, joka hajottaa biomassan muodostamatta tervaa (Kruse 2009). Hydrotermiset konversioprosessit voidaan jakaa hydrotermiseen kaasutukseen, nesteytykseen ja hiiltymiseen. Hydrotermisillä konversioprosesseilla biomassasta voidaan tuottaa olosuhteista riippuen tuotekaasua, bioraakaöljyä, koksia sekä kemikaaleja. (Kruse et al. 2013) Hydroterminen konversio hajottaa selluloosan ja hemiselluloosan oligo- ja monosakkarideiksi, jotka seuraavat pääasiassa kahta eri hajoamisreittiä. Hajoamisreittien reaktioiden aktivaatioenergiat ovat lähes saman suuruiset, joten katalyytin avulla pystytään lisäämään prosessin selektiivisyyttä ja halutun tuotteen saantoa. (Cao et al. 2015)

Riippuen halutusta tuotekaasusta ja prosessin olosuhteista hydroterminen kaasutus voidaan jakaa kolmeen päätyyppiin. Vesifaasireformointi tuottaa vetyä ja hiilidioksidia. Prosessi suoritetaan alikriittisissä olosuhteissa yleensä välillä 215-265 °C heterogeenisen katalyytin avulla. Katalysoitu lähes kriittinen kaasutus tuottaa metaania ja hiilidioksidia. Prosessi suoritetaan lämpötilavälillä 350-400 °C heterogeenisen katalyytin avulla. Alikriittisten ja lähes kriittisten prosessien etuna on alhaisemmat investointikustannukset ja pienempi lämmöntarve, mutta katalyytin stabiilius on huonompi. Kolmas kaasutustyyppi on superkriittinen vesikaasutus, joka tuottaa pääasiassa vetyä ja hiilidioksidia. Prosessi suoritetaan lämpötilavälillä 600-700 °C joko kiinteän katalyytin avulla tai ilman sitä. (Kruse 2009)

Hydroterminen biomassan nesteytyksellä tuotetaan nestemäisen faasin, joka sisältää bioraakaöljyä, sekä hiilidioksidia. Bioraakaöljy voidaan käyttää biopolttoaineiden tuotantoon. Prosessi suoritetaan lämpötilavälillä 300-350 °C ja 150-200 baarin paineessa. Katalyytteinä käytetään yleensä alkaliyhoksia, vetykarbonaatteja ja muita karbonaatteja. Hydrotermisellä nesteytyksellä tuotettu bioraakaöljy sisältää vähemmän happoja ja sokereita, kuin kuivalla pyrolyysillä tuotettu bioöljy. Eräs tutkittu hydrotermisen nesteytyksen sovellus on ligniinin hajottaminen hartsien ja kemikaalien valmistamiseksi noin 400 °C lämpötilassa. Menetelmän tulokset ovat olleet lupaavia, mutta lisätutkimusta tarvitaan saantojen kasvattamiseksi. (Kruse et al. 2013)

Hydroterminen konversio mahdollistaa eri kemikaalien tuottamisen selluloosan ja hemiselluloosan sokereista. Sokerien hajoamisreitit ovat dehydraus ja retro-aldolikondensaatio. Happojen on todettu katalysoivan sokerien dehydrausta ja emästen katalysoivan retro-aldolikondensaatia. Dehydrauksella on mahdollista tuottaa furfuraalia ja hydroksimeyyli-furfuraalia. (Cao et al. 2015) Retro-aldolikondensaation vapauttavat yhdisteet ovat glykolialdehydi, glyserolialdehydi ja dihydroksiasetoni, joiden edelleen hajoamisella voidaan tuottaa maitohappoa, levuliinihappoa, muurahaishappoa ja etikkahappoa (X. Liu et

al. 2012, Cao et al. 2015). Glykolialdehydin vedytyksellä voidaan tuottaa polymeeriteollisuudessa käytettävää etyleeniglykolia, joka valmistetaan perinteisesti raakaöljystä (X. Liu et al. 2012). Etyleeniglykolin tuotanto on ollut noin 28 miljoonaa tonnia vuodessa (E4Tech, RE-CORD, WUR 2015).

3. SELLUTEOLLISUUDEN BIOTUOTTEET

Sellutehtaaseen integroitu biojalostamo on potentiaalinen mahdollisuus lignoselluloosa-peräisen biojalostamon toteutukseen. Sellutehtaiden olemassa oleva infrastruktuuri alentaa korkeita investointikustannuksia verrattuna erilliseen biojalostamoon. Integroitu biojalostamo voi hyödyntää selluntuotantoon kelpaamattoman puubiomassan sekä sellunkeitosta syntyviä sivuvirtoja. Selluteollisuus voi kasvattaa liikevaihtoaan ja kilpailukykyään valmistamalla korkeamman jalostusarvon biotuotteita sellun tuotannon yhteydessä. Sellun lisäksi biotuotteita valmistavasta sellutehtaasta käytetään kirjallisuudessa nimitystä integroitu metsäbiojalostamo. (Huang et al. 2010, Popa 2013)

Integroidun metsäbiojalostamon lisäksi selluteollisuuden on mahdollista valmistaa uusia biotuotteita liukosellusta, jota käytetään puhdistetun selluloosan lähteenä (Alén 2011). Kiinnostus selluloosapohjaisiin tuotteisiin on kasvanut viime vuosien aikana johtuen erityisesti mahdollisuudesta valmistaa huipputeknologian tuotteita kuten nanomateriaaleja selluloosasta (Popa 2013). Liukosellusta valmistettuja tuotteita kutsutaan selluloosan johdannaisiksi ja regeneroiduksi selluloosaksi. Selluloosasta on mahdollista valmistaa korkeamman jalostusarvon tuotteita, joilla voidaan korvata esimerkiksi puuvillakuituja, öljypohjaisia kemikaaleja sekä muoveja. Selluloosapohjaisten tuotteiden tuotannon haasteena on ollut ympäristön kannalta parempien selluloosan erotusmenetelmien puuttuminen sekä öljyn alhainen hinta. Selluloosa on kuitenkin potentiaalinen uusiutuva raaka-aine kemikaalien ja materiaalien tuotantoon. (Alén 2011)

Sellun tuotanto voi olla mekaanista, kemiallista tai näiden yhdistelmä. Kemiallinen sellu kattaa noin 70 % maailman sellutuotannosta, josta noin 90 % valmistetaan sulfaattimenetelmällä. (Alén 2011, Gavrilescu 2013) Sellun tuotantomäärä maailmanlaajuisesti vuonna 2010 oli 184,8 miljoonaa tonnia. Kemialliset sellut voidaan jaotella kahteen luokkaan: paperisellu ja liukosellu. Paperisellua karakterisoidaan saannon, jäännösligniinipitoisuuden, kirkkauden ja lujuusominaisuuksien avulla. (Gavrilescu 2013) Liukosellu eroaa huomattavasti paperisellusta ja liukosellun ominaisuuksia ovat korkea α -selluloosapitoisuus, korkea reaktiivisuus ja mahdollisimman alhainen ligniini-, hemiselluloosa- ja uuteainepitoisuus (Lönnberg 2001, Gavrilescu 2013). Liukoselluloosan α -selluloosapitoisuus vaihtelee yleensä välillä 90-96 % (Lönnberg 2001). Sulfiittimenetelmän osuus sellun tuotannossa on vähentynyt, mutta sitä käytetään erikoissellujen kuten liukosellun valmistukseen. Nykyinen trendi biojalostamoita kohti on kuitenkin lisännyt kiinnostusta sulfiittisellun valmistukseen. (Gustafsson et al. 2011) Organosolv-menetelmiä, jotka hyödyntävät orgaanisia liuottimia, on tutkittu ympäristön kannalta parempana sellun valmistusmenetelmänä, mutta se on herättänyt myös kiinnostusta mahdollisena biojalostuskonseptina (Alén 2011). Tässä kappaleessa käydään läpi sellun valmistusprosessit sulfaatti-, sulfiitti-

ja organosolv-menetelmillä sekä arvioidaan mahdollisuuksia integroidulle metsäbiojalostamolle. Lisäksi kappaleessa käydään läpi liukosellun valmistusprosessi ja käydään läpi mahdollisuuksia sellupohjaisten biotuotteiden valmistukselle.

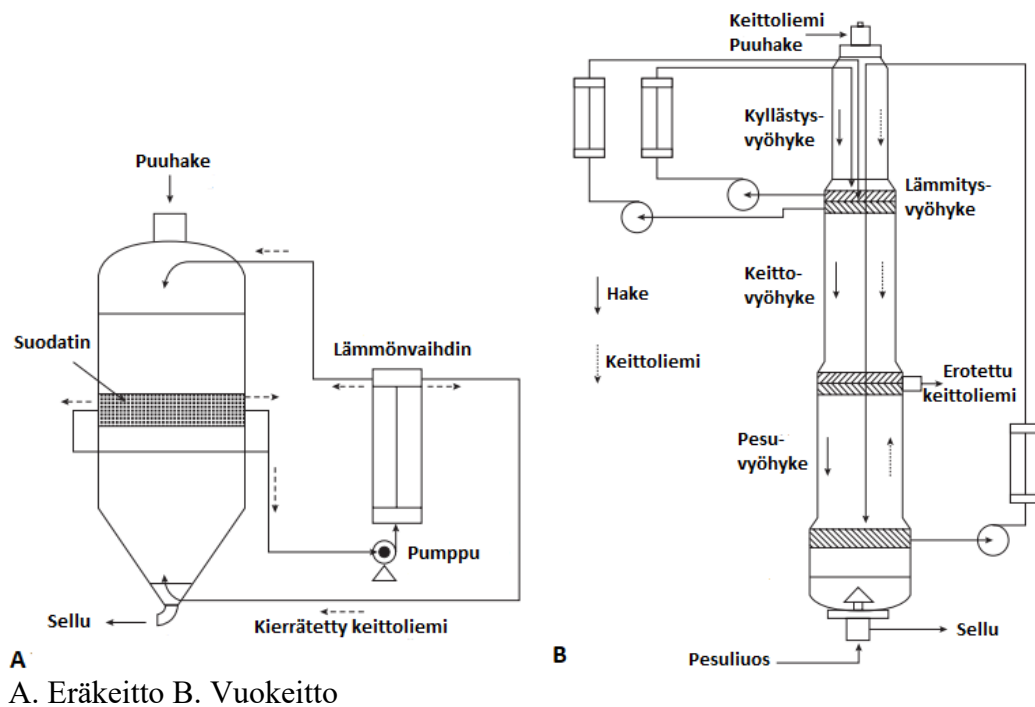
3.1 Sellun valmistusmenetelmät

Kemiallisen sellun valmistusprosessi perustuu puun kuitujen vapauttamiseen ligniinin poiston avulla. Valmistusmenetelmät jaotellaan sen mukaan, miten ligniinin poisto saavutetaan. Ligniinin poisto voidaan saavuttaa emäksisissä, neutraaleissa tai happamissa olosuhteissa. (Gustafsson et al. 2011) Sellun keitto tapahtuu nestemäisessä liuoksessa, joka sisältää ligniinipolymeeriä pilkkovat reagenssit eli keittokemikaalit. Sellutehtaan prosessien ja ligniinin poistossa tapahtuvien kemiallisten reaktioiden ymmärtäminen on tärkeää, kun suunnitellaan integroidun metsäbiojalostamon mahdollisia lopputuotteita. Reaktioissa on huomioitava selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin primääriset reaktiot. Lisäksi on ymmärrettävä puun kuoren ja sellun keitosta erotettavien jäteliemien koostumukset. (Alén 2011)

Kemiallisen massanvalmistusprosessin päävaiheet ovat puunkäsittely, keitto, sellun pesu ja seulonta, sellun valkaisu ja keittokemikaalien talteenotto (Gavrilescu 2013). Sellun valmistukseen käytettävä puu käsitellään ennen keittoprosessia sellun laadun vuoksi. Puu kuoritaan yleensä sellutehtaan yhteydessä kuorintarummulla. Kuorittu puu haketetaan, jotta kemiallisen sellun keittoprosessissa vesi, kemikaalit ja lämpö pääsevät vaikuttamaan puuhun nopeasti ja tasaisesti. (Willför et al. 2011) Ennen sellun keittoa puuhake kuumentetaan kattilassa höyryn avulla 100-120 °C lämpötilaan, mikä poistaa puun sisältämää ilmaa ja parantaa keittokemikaalien puun läpäisyä. Kuitujen vapauttaminen ligniininpoistolla on kemiallisen sellun valmistuksen päätavoite, mutta polysakkaridit reagoivat keitossa samanaikaisesti ja nämä reaktiot voidaan ajatella sivureaktioiksi. Polysakkaridien reaktiot ovat kuitenkin tärkeässä roolissa, koska ne vaikuttavat sellun saantoon ja ominaisuuksiin. Selluloosan hajoamisaste ja liukenemattomat hemiselluloosapolymeerit vaikuttavat kuitujen lujuuteen ja voivat vaikuttaa myös paperin valmistusominaisuuksiin. (Gustafsson et al. 2011) Seuraavissa alaotsikoissa kuvataan kemiallisen sellun valmistusmenetelmien pääprosessit, puun yhdisteiden reaktiot keittoprosessissa sekä sivutuotteiden syntyminen.

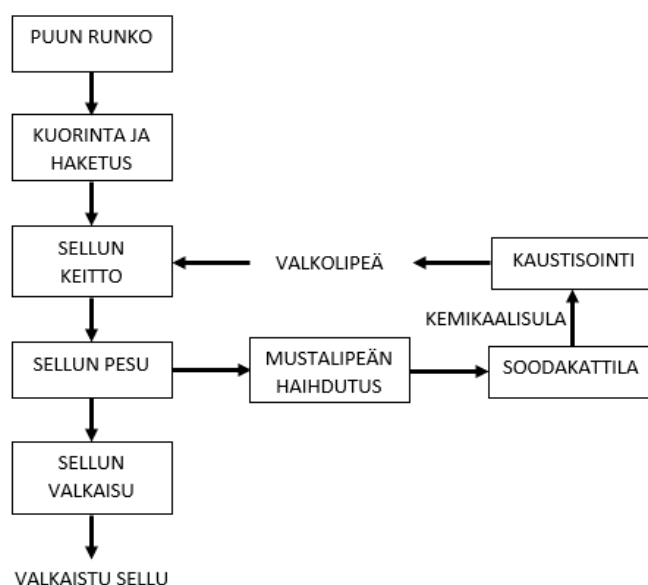
3.1.1 Sulfaattisellun valmistus

Sulfaattisellun valmistukseen käytetään vahvasti alkalista (pH~14) natriumhydroksidia ja natriumsulfidia (Na_2S) sisältävää valkolipeää. Keittoliemen aktiiviset yhdisteet ovat hydroksidi- ja vetysulfidi-ionit. Puuhake syötetään paineistettuun kattilaan ja kyllästetään ennen varsinaista keittoa valkolipeään ($<100^\circ\text{C}$) ja edellisestä keitosta saadun mustalipeän seoksella. Kaupalliseen sulfaattisellun keittoon voidaan käyttää eräkeittoa (15 bar) tai jatkuvaa keittoa eli vuokeittoa, joiden toimintaperiaatteet on esitetty kuvassa 10. (Gustafsson et al. 2011, Gavrilesco 2013) Kattila kuumennetaan matalapaine (2-3 bar) ja keskipaine (10-12 bar) -höyryn avulla $150\text{--}170^\circ\text{C}$ lämpötilaan ja keittoaika määräytyy halutun ligniinin poistoasteen mukaan. Keittoprosessin aikana syntyviä haihtuvia yhdisteitä poistetaan jatkuvasti paineen kontrolloimiseksi. Keiton päätyttyä eräkeitossa koko kattilan sisältö tyhjennetään 165°C lämpötilassa. Vuokeitossa puuhake liikkuu alaspäin kattilassa ja hakkeen virtausnopeus määrää keittoajan. Keitto päättyy, kun hake saavuttaa keittoliemen erottavan suodattimen, ja hake pestään kattilan pohjalta virtaavalla pesuliuksella. Pesuvaihe laskee kattilasta poistettavan hakkeen alle 100°C lämpötilaan. (Gustafsson et al. 2011)



Kuva 10 Sulfaattisellun keittomenetelmät perustuen lähteeseen (Gavrilesco 2013)

Keittoprosessin jälkeen sellu pestään vastavirtapesurissa ja käytetty keittoliemi eli mustalipeä otetaan talteen. Puhdistetun sellun seuraava prosessivaihe on joko happi-delignifointi tai valkaisu, jos sellusta valmistetaan valkaistua paperia tai kartonkia. Mustalipeä haihdutetaan ja poltetaan soodakattilassa, jossa orgaaninen aine palaa muodostaen hiilidioksidia ja vettä. Soodakattilasta talteen otettu lämpö ja höyry käytetään sellutehtaan tarpeisiin. Epäorgaaniset yhdisteet muodostavat soodakattilan pohjalle sulatteen, joka sisältää natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja natriumsulfidia. Keittokemikaalit otetaan talteen sulatteesta kaustisointiprosessissa, jossa valmistetaan valkolipeää uutta keittoprosessia varten. (Gustafsson et al. 2011, Gavrilesco 2013) Kuvassa 11 on esitetty sulfaattisellun valmistus ja keittokemikaalien talteenotto.



Kuva 11 Yksinkertaistettu kaavio sulfaattiselluprosessista

Sulfaattisellun keiton aikana noin puolet puun yhdisteistä hajoaa ja liukenee. Noin 90 % ligniinistä, 60 % hemiselluloosasta ja 15 % selluloosasta liukenee keittoliemeen (Alén 2011). Ligniinin liukeneminen etenee kolmessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa, jota kutsutaan uuttovaiheeksi, ligniinin määrä laskee 15-25 % alkuperäisestä määrästä. (Alén 2011, Gavrilesco 2013) Lämpötilan noustessa yli 140 °C ligniininpoisto kiihtyy ja sitä kontrolloivat kemialliset reaktiot. Tätä vaihetta kutsutaan bulkkidelignifoinniksi ja siinä noin 90 % ligniinistä liukenee. Jäännösdelignifointivaiheessa ligniininpoisto hidastuu ja hiilihydraattihäviöt kasvavat. (Alén 2011) Viimeisen ligniininpoistovaiheen jälkeen jäljelle jäänyt jäännösligniini poistetaan myöhemmässä happi-delignifointi- ja valkaisuvaiheissa (Gustafsson et al. 2011). Mustalipeään liuenneihin ligniinin hajoamistuotteisiin viitataan nimellä kraft-ligniini (Alén 2011).

Hemiselluloosien hajoaminen alkaa ligniinin uuttovaiheessa, kun galaktoglukomannaani hajoaa melkein kokonaan. Ksylaanin hajoaminen tapahtuu yli 140 °C lämpötilassa, mutta sen liukeneminen hidastuu bulkkidelignifoinnin edetessä. Hiilihydraattisaanto on korke-

ampi puulajeissa, jotka sisältävät enemmän ksyyliaania johtuen sen korkeammasta stabiiliudesta. Hemiselluloosien hajoaminen kiihtyy uudelleen jäännösdelignifointivaiheessa. Hemiselluloosien hajoaminen muodostaa happoryhmiä, jotka kuluttavat keittoliuoksen emästä. Korkean polymeroitumisasteen ja kristallisuuden vuoksi selluloosa on vähemmän altis hajoamiselle. Selluloosan hajoaminen on erityisen voimakasta jäännösdelignifointivaiheessa. (Gustafsson et al. 2011)

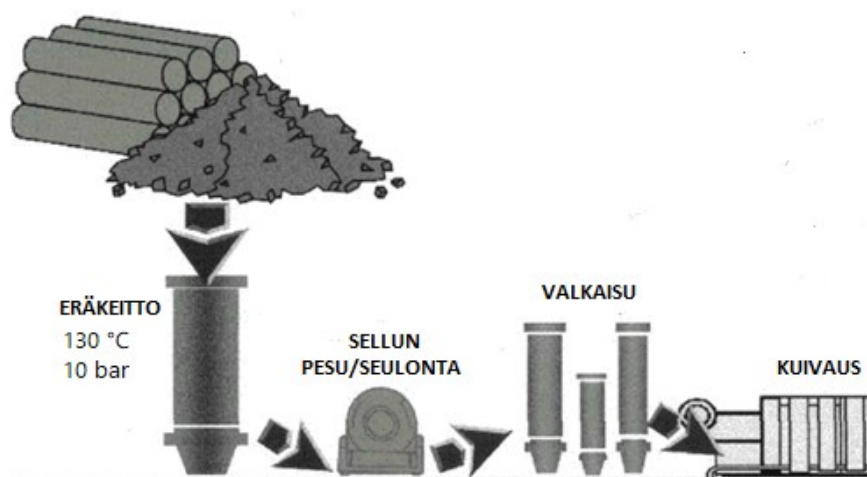
Havupuusellun valmistuksessa uuteaineet voidaan jakaa haihtuviin ja haihtumattomiin jakeisiin (Gustafsson et al. 2011). Haihtuvat uuteaineet otetaan talteen poistamalla ne kattilasta lauhteena, jota kutsutaan raakatärpätiksi. (Gustafsson et al. 2011, Gavrilesco 2013) Sulfaattisellun keiton sivutuotteena saadaan tärpätin lisäksi raakamäntyöljyä, joka koostuu pääasiassa hartsihapoista, rasvahapoista ja neutraaleista yhdisteistä (Gavrilesco 2013). Mäntyöljyä valmistetaan erottamalla mustalipeästä mäntysaippua, johon lisätään happoa. (Wansbrough et al. 1987). Havupuun uuteaineet liukenevat keiton ensimmäisten minuuttien aikana, mutta osa lehtipuiden uuteaineista voi olla liukenemattomia, jolloin keittoliuokseen lisätään havupuun keitosta saatua saippuaa tai mäntyöljyä. Useiden lehtipuiden uuteainepistoisuus on alhainen, jolloin sellun pesuvaiheessa ei tarvita saippuan erotusta. (Gustafsson et al. 2011)

Sellun pesuvaiheessa keittoliuoksesta erotettu mustalipeä sisältää puun yhdisteiden hajoamistuotteet ja keittokemikaalit. Mustalipeän kuiva-aines sisältää epäorgaanisten yhdisteiden lisäksi liuenneen ligniinin, alifaattisia karboksyylihappoja sekä rasva- ja hartsihappoja. Havu- ja lehtipuiden mustalipeän koostumus on melko samanlainen toisiinsa verrattuna. Mustalipeä eroaa muista polttoaineista korkean vesipitoisuuden ja epäorgaanisten yhdisteiden vuoksi. (Alén 2011) Hemiselluloosien hajoamistuotteiden lämpöarvo on puolet ligniinin lämpöarvosta (Gustafsson et al. 2011). Alifaattisten karboksyylihappojen on oletettu hidastavan soodakattilaan ruiskutettavien mustalipeäpisaroiden kuivumista, koska ne muodostavat vetysidoksia vesimolekyylien kanssa (Alén 2011).

3.1.2 Sulfiittisellun valmistus

Sulfiittisellun valmistuksessa ligniini poistetaan sulfiittiliuoksella (Gustafsson et al. 2011). Liuoksen emäs on kalsium, magnesium, natrium tai ammonium kationi. Sulfiittisellun valmistusmenetelmä voi olla emäksinen, neutraali tai hapan riippuen halutusta selutyypistä. (Gustafsson et al. 2011, Gavrilesco 2013) Näiden lisäksi on kehitetty sulfiittimenetelmä, joka suoritetaan kahdessa tai kolmessa vaiheessa eri pH-arvoilla. Sulfiittimenetelmällä voidaan valmistaa niin korkea selluloosapitoista liukosellua kuin puolikemiallista neutraalisulfiitti suursaantosellua (NSSC). (Gustafsson et al. 2011) Sulfaattimenetelmä on korvannut sulfiittimenetelmän käytön paperisellun valmistuksessa johtuen keittokemikaalien vaikeasta talteenotosta ja ympäristölle haitallisista rikkidioksidihäviöistä sekä sulfiittijäteliemestä, joka sisältää runsaasti orgaanista materiaalia (Gavrilesco 2013).

Eri sulfiittimenetelmistä tarkempaan tarkasteluun on valittu perinteinen kalsium happosulfiittimenetelmä, koska menetelmää käytetään liukosellun valmistukseen. Keittohappo valmistetaan vastavirta happotornissa, joka on täytetty kalkkikivellä. Torniin syötetään rikkidioksidikaasua (SO_2) ja vettä. Rikkidioksidi reagoi kalkkikiven kanssa muodostaen kalsium bisulfiittiliuoksen, joka virtaa alas happotornin pohjasta. Kuvassa 12 on esitetty liukosellun valmistusprosessi tyypillisellä sulfiittikeitolla, jossa käytetään eräkeittoa. Kattilaan syötetään seulottu puuhake ja bisulfiittiliuos, jotka kuumennetaan noin 100 °C lämpötilaan. Ylimääräinen happo poistetaan kattilasta bisulfiittisäiliöön ja kuumennusta jatketaan valitussa lämpötilassa, joka on yleensä välillä 120-140 °C. (Gustafsson et al. 2011) Happosulfiittikeiton pH on välillä 1-2 (Lönnberg 2001, Gavrilescu 2013). Kattilasta poistetaan rikkidioksidi, jota voidaan käyttää kalsium bisulfiitin vahvistamiseen. Käytetty keittoliemi siirretään usein suoraan kattilasta haihduttamoon. Sellu pestään, seulotaan, valkaistaan ja kuivataan. (Gustafsson et al. 2011)



Kuva 12 Liukosellun valmistusprosessi sulfiittikeitolla perustuen lähteeseen (Wilkes 2001)

Sulfiittisellun valmistuksessa ligniinin poistoon vaikuttavat reaktiot ovat sulfonointi ja hydrolyysi. Sulfonointi tuottaa hydrofiilisiä sulfonihapporyhmiä parantaen ligniinin liukoisuutta. Hydrolyysi rikkoo ligniinin aryylietterisidoksia, mikä alentaa keskimääräistä molekyyliämassaa ja luo uusia vapaita fenolihydroksyyliyhmiä. Happo-sulfiittimenetelmässä hydrolyysi on nopea verrattuna sulfonointiin. Neutraalissa- ja emäksisessä sulfiittimenetelmässä ligniininpoisto etenee hitaasti johtuen hydrolyysireaktioiden hitaudesta. (Alén 2011)

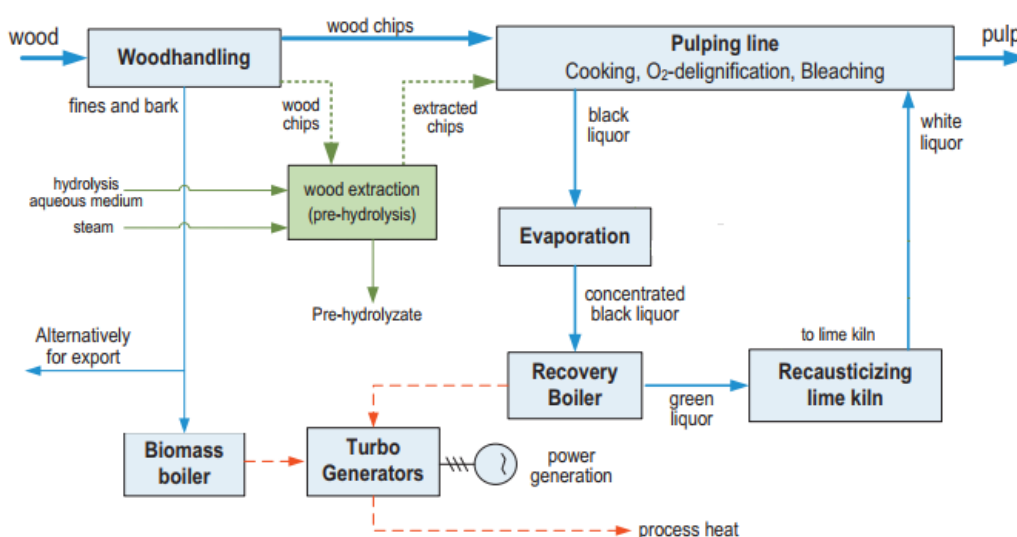
Sulfiittikeitossa selluloosa ja hemiselluloosa käyvät läpi depolymerisaatioreaktioita, koska niiden glykosidisidokset ovat alttiita happohydrolyysille. Selluloosan reaktiot ovat vähäisempiä johtuen selluloosan alhaisemmasta reaktiivisuudesta. Yleensä selluloosaa ei menetetä keiton aikana lukuun ottamatta liukosellun valmistusta, jossa ligniininpoistoaste on hyvin korkea. Depolymerisoidut hemiselluloosat hydrolysoituvat monosakkarideiksi.

Riippuen happo-sulfiittikeiton olosuhteista rasvahappoesterit saippuoituvat tiettyyn määrään asti. Osa hartsiyhdisteistä voi sulfonoitua, mikä helpottaa niiden liukenemistä. (Gustafsson et al. 2011)

Happosulfiittikeiton sivutuotteena syntyy sulfiittijäteliemä, joka koostuu lignosulfonaateista, hiilihydraateista, karboksyylihapoista ja uuteaineista (Alén 2011). Lignosulfonaateilla tarkoitetaan pilkottua ligniiniä, joka on liennut keittoliemeen ja neutralisoitu (Gustafsson et al. 2011). Jäteliemi sisältää selluloosan ja hemiselluloosien monosakkariideja sekä jonkin verran näiden hajoamistuotteita kuten furfuraalia. Jäteliemen karboksyylihapot koostuvat pääasiassa etaani- ja aldolihapoista sekä pienistä määristä metaanihappoa. (Alén 2011) Kuivattu jäteliemi poltetaan hapettavassa soodakattilassa (Gustafsson et al. 2011).

3.1.3 Sulfaattikeitto hemiselluloosan esierotuksella

Liukosellua voidaan valmistaa sulfaattikeitolla, jota edeltää kuvan 13 mukainen hemiselluloosan erottava hydrolyysiprosessi. Hemiselluloosat hajoavat sulfaattikeiton aikana, mutta ne voidaan saada talteen oligomeereinä tai polymeereinä erottamalla hemiselluloosat ennen keittoprosessia. (Gustafsson et al. 2011) Hemiselluloosat voidaan erottaa nestemäisen hydrolyysin avulla käyttäen happoa tai emästä (Gustafsson et al. 2011, Hamaguchi et al. 2013). Happo- ja emäshydrolyysissä hemiselluloosien reaktiot muistuttavat sulfiitti- ja sulfaattikeitossa tapahtuvia hiilihydraattien reaktioita. Lisäksi erotukseen on mahdollista käyttää autohydrolyysiä tai entsyymaattista hydrolyysiä sekä erilaisia organosolv-keittomenetelmiä, joita käydään läpi alaotsikossa 3.1.4. (Gustafsson et al. 2011)



Kuva 13 Hemiselluloosan esierotus ennen sulfaattikeittoa (Hamaguchi et al. 2013)

Alkaliesierotus käyttäen esimerkiksi valkolipeää voidaan integroida hyvin olemassa olevaan sulfaattiprosessiin (Helmerius et al. 2010). Hemiselluloosan esierotukseen voidaan myös käyttää laimeaa epäorgaanista happoa 110-120 °C lämpötilassa tai autohydrolyysiä,

joka on laajasti tutkittu hemiselluloosan esierotusmenetelmä, jota on sovellettu myös kaupallisesti liukosellun tuotantoon. (Lönnerberg 2001, Liu et al. 2012, Hamaguchi et al. 2013) Autohydrolyysissä puuhaketta käsitellään kuumalla vedellä, mikä pilkkoo puun asetyyli- ja formyyliiryhmiä muodostaen etikka- ja muurahaishappoa. Puusta vapautuneet hapot alentavat liuoksen pH:n tasolle 3,5, mikä johtaa happohydrolyysiin. (Lönnerberg 2001, Gustafsson et al. 2011) Suurimolekyyli-massaisen hemiselluloosasaannon maksimoinniksi pH on pidettävä arvoa 3,5 korkeampana (Gustafsson et al. 2011). Hydrolyysiajan pidentäminen voi vaikuttaa selluloosaan johtaen alentuneeseen selluloosasaantoon ja ligniinin saostumiseen. Tästä johtuen sulfaattikeitossa voidaan tarvita enemmän keittoalkalia ja korkeampi lämpötila. (Lönnerberg 2001) Erotettu hemiselluloosa yleensä poltetaan, mutta integroidussa metsäbiojalostamossa hemiselluloosaa voidaan käyttää raaka-aineena korkeamman jalostusarvon biotuotteille (Gustafsson et al. 2011, Hamaguchi et al. 2013).

Alkaliesierotukset lyhentävät sellun keittoaikaa ja vähentävät tarvittavan keittoalkalin määrää. Happohydrolyysillä käsitelty puuhake kuluttaa enemmän keittoalkalia johtuen hapon neutralisoinnista, mutta toisaalta puuhakkeessa on vähemmän alkalia kuluttavaa hemiselluloosaa, joten alkalin kulutus pysyy suhteellisen muuttumattomana. Laimean happohydrolyysin ja autohydrolyysin on raportoitu laskevan sellun valmistuksen saantoa ja alkaliesierotuksissa saanto on pysynyt muuttumattomana tai laskenut hieman. Hemiselluloosan esierotuksen on raportoitu vähentävän sellun valkaisuun tarvittavan kloorin määrää. (Hamaguchi et al. 2013)

3.1.4 Organosolv-keittomenetelmät

Organosolv on yhteisnimitys menetelmille, jotka käyttävät orgaanisia liuottimia (Gustafsson et al. 2011, Popa 2013). Ligniinin liuottamiseen ja kuitujen erottamiseen voidaan käyttää alkoholeja, orgaanisia happoja, fenoleita, estereitä, amiineja ja ketoneita. Organosolv-keittomenetelmillä on mahdollista keittää ja valkaista sellua rikki- ja kloorivapaissa olosuhteissa toisin kuin sulfaatti- ja sulfiittimenetelmissä. Organosolv-menetelmien haittapuolia ovat huonompi sellun laatu sekä huono energian ja liuottimien talteenotto. (Gustafsson et al. 2011, Gavrilescu 2013) Organosolv-menetelmät saattavat tulevaisuudessa lisätä kiinnostusta biojalostuskonseptina, jossa ligniini ja hemiselluloosa hyödynnetään korkeamman jalostusarvon tuotteina (Alén 2011). Organosolv-menetelmät voidaan jakaa viiteen kategoriaan perustuen niiden keittomenetelmään: terminen autohydrolyysi, happokatalysoitu keittomenetelmä, alkali-organosolv keittomenetelmä, sulfiitti- ja sulfidikeitto orgaanisissa liuottimissa sekä ligniinin hapetus orgaanisessa liuottimessa. Tässä kappaleessa kuvataan lyhyesti eräitä konsepti- ja pilottitason organosolv-menetelmiä. (Gustafsson et al. 2011)

Alcell-prosessi käyttää puun autohydrolyysiä. Puuhake keitetään nestemäisessä etanolissa 190-200 °C lämpötilassa ja korkeassa paineessa. Keiton aikana muodostuu etikka-

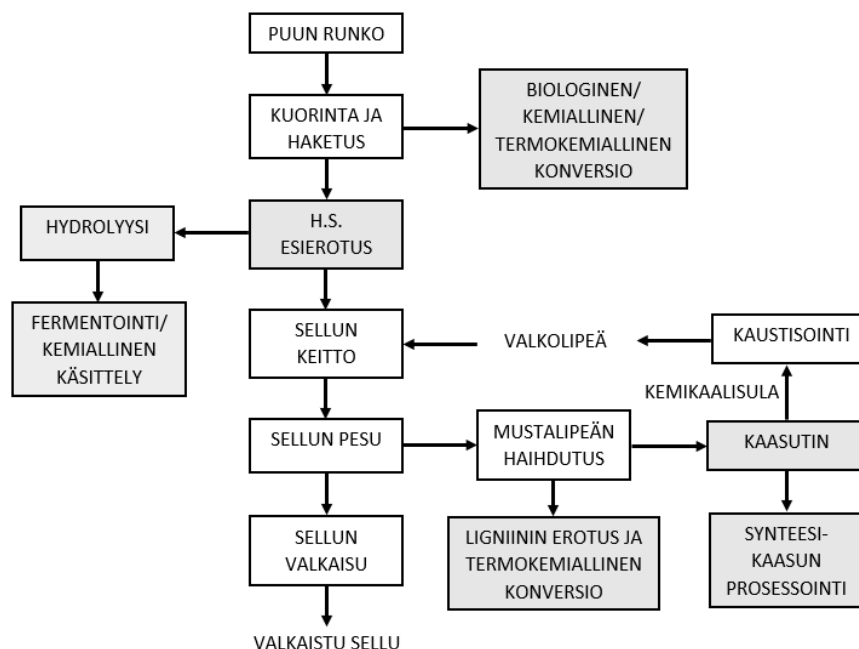
happoa, joka osallistuu ligniininpoistoon. Menetelmällä valmistettu sellu ei ole yhä vahvaa kuin sulfaattisellu, mutta sellun optiset ominaisuudet ovat paremmat. Uuteaineiden pitoisuudet ovat alhaisia ja rikkivapaita sivutuotteita on mahdollista ottaa talteen jatkojalostukseen. Prosessi ei kuitenkaan sovellu havupuiden käyttöön toisin kuin Organocell-prosessi, joka käyttää metanolia ja hydroksidi-iona ligniininpoistoon. Puuhaketta keitetään metanoliliuoksessa noin 200 °C lämpötilassa, jonka jälkeen keittoa jatketaan laimeammassa metanoliliuoksessa, joka sisältää natriumhydroksidia ja katalyyttinä toimivaa antrakinia ($C_{14}H_8O_2$), 160-180 °C lämpötilassa. Organocell-prosessilla valmistettu sellu on verrattavissa sulfaattiselluun ja prosessi mahdollistaa rikkivapaiden sivutuotteiden talteenoton. Prosessiin tarvitaan kuitenkin kaksi rinnakkaista kemikaalien talteenottojärjestelmää metanolille ja emäkselle, ja alkuperäiset laajennusyritykset prosessille olivat epäonnistuneita. (Gustafsson et al. 2011) ASAM-prosessi käyttää myös metanolia liuottimena, mutta se on enemmän muokattu emäksinen sulfiittiprosessi kuin organosolv-menetelmä. ASAM-keittoliemi sisältää noin 10 % metanolia ja siihen lisätään antrakinia. Aktiiviset keittokemikaalit ovat natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti ja natriumsulfiitti. (Lönnerberg 2001, Gustafsson et al. 2011) Hemiselluloosan saantoa ja ominaisuuksia voidaan kontrolloida säätelämällä sulfiitin suhdetta natriumemäkseen. Keittolämpötila on 175 °C. Prosessin etuja ovat korkeampi sellusaanto verrattuna sulfaattimenetelmään ja sellun helppo valkaisu. Prosessin haittapuolia ovat rikkiä sisältävät kemikaalit ja kemikaalien monimutkainen talteenottojärjestelmä. (Gustafsson et al. 2011)

Orgaanisista hapoista etikka- ja muurahaishappoa on yritetty käyttää organosolv-menetelmiin, mutta ongelmana on ollut prosessien skaalaus suurempaan kokoluokkaan. Etikka- ja muurahaishapon käyttö aiheuttaa korroosio-ongelmia, mikä on estänyt näihin perustuvien organosolv-menetelmien käytön. (Gustafsson et al. 2011) Lignofibre (LGF)-prosessi on uusi kehitteillä oleva organosolv-menetelmä, jota voidaan käyttää lignoselluloosaperäisten biomassojen erottelemiseen ligniiniksi, selluloosaksi ja hemiselluloosaksi (Gustafsson et al. 2011, Kangas et al. 2014). Prosessissa käytetään orgaanisia liuottimia kuten etanolia ja etikkahappoa 130-150 °C lämpötiloissa, mutta erona muihin organosolv-menetelmiin on fosfiinihapon (H_3PO_2) käyttö pelkistysaineena. LGF-prosessi soveltuu sekä havu- että lehtipuiden käsittelyyn. Ligniinin, selluloosan ja hemiselluloosan saannot sekä ominaisuudet riippuvat käytetystä liuottimesta sekä prosessin olosuhteista. Rikkivapaata ligniiniä voidaan erottaa keittoliemestä veden selkeytyksellä jopa 80 % saannolla. Etikkahappo-LGF-prosessissa hemiselluloosa on pystytty ottamaan talteen ennen keittoa käyttämällä emästä puuhakkeen käsittelyyn. Etanoli-LGF-prosessissa hemiselluloosa voidaan käyttää yhdessä selluloosan kanssa fermentointiin tai erottaa se emäksen avulla. Valkaisemattomat LGF-organosolv-kuidut ovat potentiaalisia lujitteita komposiiteille. Valkaistua LGF-sellua voitaisi potentiaalisesti käyttää liukoselluna selluloosan korkean reaktiivisuuden vuoksi. (Kangas et al. 2014)

3.2 Integroitu metsäbiojalostamo

Integroidun metsäbiojalostamon toteutuksessa on suoritettava huolellinen systeemianalyysi, jolla arvioidaan jälkikäteen asennettavien biojalostusprosessien vaikutukset sellutehtaan toimintaan (Bajpai 2011). Biojalostusprosessien edellytyksenä on, ettei raaka-aineiden talteenotto vaikuta sellun laatuun tai häiritse liikaa keittokemikaalien talteenottoa (Alén 2011). Integroituun metsäbiojalostamoon valitut biojalostustekniikat ovat riippuvaisia sopivista biotuotteista, joilla on menestykselliset markkinat (Bajpai 2011). Integroituun metsäbiojalostamoon liittyy liiketoiminnallisia riskejä, joita voitaisi vähentää joustavilla prosesseilla, mikä mahdollistaisi kyseisellä hetkellä markkinoilla arvokkaimman tuotteen valmistamisen (Alén 2011, Bajpai 2011). Integroidun metsäbiojalostamon kokonaisympäristövaikutuksia ollaan vielä tutkimassa, mutta perinteisesti öljystä tuotettujen kemikaalien ja polttoaineiden nettohiilidioksidipäästöjä saadaan vähennettyä huomattavasti, kun raaka-aineena käytetään kestävästi kasvatettua puuta (Bajpai 2011).

Sulfaattisellun keitossa erottuvat tärpähti ja mäntyöljy sekä sulfiittisellun keiton sivutuotteena syntyvät lignosulfonaatit ovat olleet perinteisesti sellutehtaiden biotuotteita, mutta hemiselluloosa, ligniini, uuteaineet ja sellunkeittoon kelpaamaton puujäte on nähty tulevaisuudessa integroidun metsäbiojalostamon raaka-aineina uusille biotuotteille (Alén 2011, Popa 2013). Kuvassa 14 on esitetty esimerkki integroidun metsäbiojalostamon toteutuksesta, jossa hyödynnetään selluntuotantoon kelpaamattomat sivuvirrat.



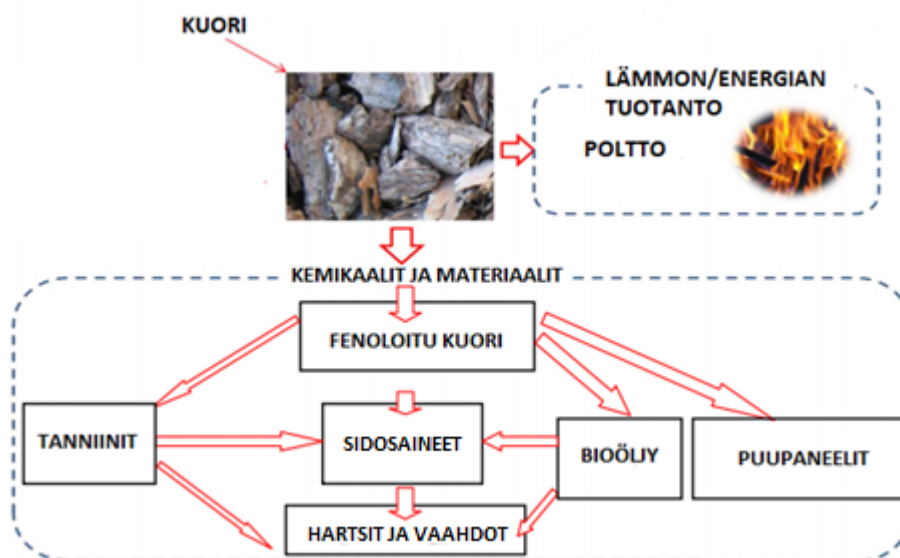
Kuva 14 Yksinkertaistettu kaavio integroidusta metsäbiojalostamosta

Integroitu metsäbiojalostamo voi hyödyntää raaka-aineena sellutehtaan kuorimossa syntyvää kuori- ja puujätettä, joka yleensä poltetaan, mutta vaihtoehtona voi olla puumateriaalin prosessointi kemiallisten, biokemiallisten tai termokemiallisten menetelmien avulla

energiaksi tai kemikaaleiksi (Alén 2011, Feng et al. 2013). Kuoren jalostus arvokkaimmiksi tuotteiksi on vielä haastavaa, mutta korkea uuteainepitoisuus tekee kuoresta kiinnostavan raaka-aineen kemikaaleille ja materiaaleille (Feng et al. 2013). Kemiallisessa sellunkeitossa suuri osa kuitumaisesta materiaalista liukenee ligniininpoiston aikana, mutta hemiselluloosa voidaan saada talteen ennen keittoprosessia sijoitetulla esierotuksella käyttämällä puuperäiselle biomassalle sopivia esikäsittelymenetelmiä (Alén 2011, Bajpai 2011). Sulfaattisellun valmistuksen sivutuotteena syntyvän mustalipeän kasutusta on tutkittu vaihtoehtona korvaamaan perinteinen soodakattila, mikä mahdollistaisi sähköön lisäksi kemikaalien tai polttoaineiden tuottamisen. (Naqvi et al. 2010, Bajpai 2011) Sulfiittijätelipeästä on mahdollista erottaa sen sisältämät hemiselluloosien sokerit sekä lignosulfonaatit, joita voidaan hyödyntää integroidun metsäbiojalostamon raaka-aineina (Rueda et al. 2014) Mustalipeästä voidaan erottaa ligniiniä kaupallisesti saatavilla olevien LignoBoost- ja LignoForce-prosessien avulla (Tomani 2010, Kouisni et al. 2012). Ligniini on perinteisesti nähty sellutehtaissa joko jätteenä tai alhaisen lisäarvon tuotteena, joka pääaisassa poltetaan energiaksi sellutehtaan käyttöön. Ligniinimarkkinoiden kasvu on lisännyt tutkimusta ligniinin jalostukselle korkeamman jalostusarvon tuotteiksi, jotka pystyisivät kasvattamaan integroidun metsäbiojalostamon taloudellista kannattavuutta. (Liu et al. 2015) Sellutehtaan jätevesien lietteille saadaan lisäarvoa käyttämällä käsitteilyyn biokaasua tuottavaa anaerobista mädätysprosessia. (Bajpai 2011). Seuraavissa alakoissa esitellään edellä mainittujen raaka-aineiden jalostusmahdollisuuksia ja potentiaalisia biotuotteita.

3.2.1 Kuorimon puujäte

Sellutehtaalle saapuvasta puun tilavuudesta arviolta 10-14 % on kuorta, jota ei käytetä sellun valmistukseen. Puun kuorinnan aikana syntyy puuhäviöitä noin 1-5 % puun painosta. Kuoren korkea kosteuspitoisuus on suurin ongelma liittyen höyryn tuottamiseen kuoresta. Kuori ja puujäte voidaan polttamisen sijaan hyödyntää integroidun metsäbiojalostamon raaka-aineena. (Willför et al. 2011) Kuorimolta saatava materiaali on periaatteessa mahdollista prosessoida kappaleissa 2.2 ja 2.3 esiteltyjen kemiallisten, biokemiallisten ja termokemiallisten menetelmien kautta kemikaaleiksi ja energiaksi muiden puuperäisten biomassojen tavoin. (Alén 2011) Kuoren jalostus arvokkaammiksi tuotteiksi on haastavaa johtuen kuoren heterogeenisestä rakenteesta ja vaihtelevasta kemiallisesta koostumuksesta. Kuori sisältää suuren määrän lipofiilisiä uuteaineita ja aromaattisia yhdisteitä, minkä vuoksi kuori ei ole suotuisa raaka-aine fermentoitavien sokerien tuottamiseen. (Feng et al. 2013) Kuoresta valmistetut erikoiskemikaalit ja -materiaalit voivat lisätä integroidun metsäbiojalostamon kannattavuutta, mutta haasteina on potentiaalisesti arvokkaiden yhdisteiden tunnistaminen, niiden erotus sekä löytää arvokkaimmat sovelluskohteet, joilla on suurin markkinapotentiaali (Holmbom 2011). Kuvassa 15 on esitetty kuorelle potentiaalisia sovelluskohteita energiaksi, kemikaaleiksi ja materiaaleiksi.



Kuva 15 Kuoren jalostus eri biotuotteiksi perustuen lähteeseen (Feng et al. 2013)

Kuorelle potentiaalisia sovelluskohteita on käyttää kuoresta erotettua tanniinia tai nesteytettyä kuorta raaka-aineena fenoliformaldehydi (PF) -hartsien ja polyuretaani (PU) -vaahdon valmistukseen (Feng et al. 2013, D'Souza et al. 2015). Fenoli, joka on kallein raaka-aine PF-hartsien valmistuksessa, voidaan osittain korvata kuorella ja täten alentaa materiaalikustannuksia. PF-hartsien vuosituotanto vuonna 2009 oli noin 3 miljoonaa tonnia. PU-vaahdon valmistetaan perinteisesti isosyanaatin ja öljystä johdettujen polyolien polymerisaatiolla. (Feng et al. 2013) PU-vaahdon vuosituotanto vuonna 2015 oli noin 18 miljoonaa tonnia (The Centre for Industry Education 2017).

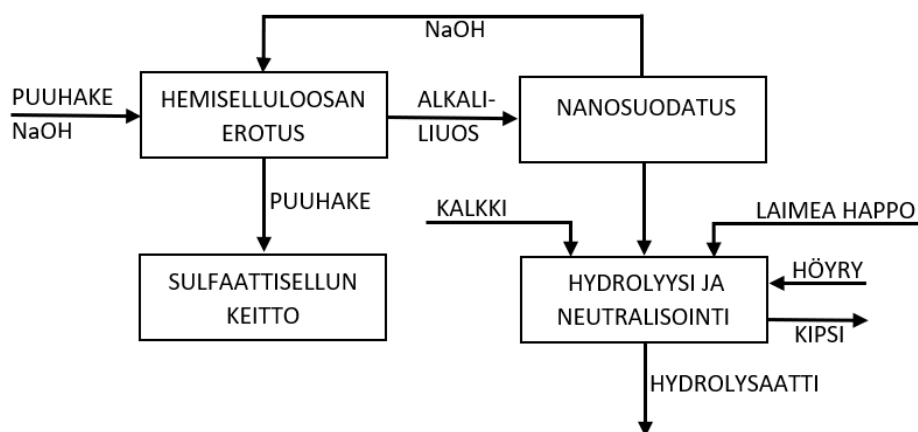
Puun kuoren uuteaineista suurin osa on tanniineja, joita on perinteisesti käytetty nahan käsittelyyn, mutta niitä voidaan käyttää myös hartsien ja vaahtojen valmistukseen (Holmbom 2011, Feng et al. 2013). Kuoresta saatava tanniinisaanto riippuu puulajista, puun iästä, varastointiajasta ja tanniinin uuttomenetelmästä. Kuori kuivataan yleensä ennen tanniinien uuttoa käyttämällä ilmaa tai suhteellisen matalaa lämpötilaa. Tanniinien uuttoon voidaan käyttää vettä, orgaanisia liuottimia sekä emäksiä. Vedellä uuttoa voidaan suorittaa 20-100 °C lämpötilassa. Orgaanisista liuottimista metanolia, etanolia ja asetonia on käytetty tanniinien uuttoon. Orgaaniset liuottimet toimivat paremmin yhdessä veden kanssa kuin pelkät liuottimet. Tanniinien uuttoon käytetyistä emäksistä natriumhydroksidi on tehokkain. Tanniinien uuttomenetelmillä ei pystytä poistamaan kaikkea tanniinia, mutta kuoren esikäsittely höyryllä näyttää parantavan tanniinien saantoa. Tanniinipohjaisten hartsien valmistukseen on useita menetelmiä, mutta yleisin menetelmä on sekoittaa nestemäistä tanniinia kovetinaineen kanssa. Kovetinaineena voidaan käyttää esimerkiksi paraformaldehydiä tai heksametyleenitetramiinia. Seoksen pH säädetään arvoon 10, jotta kovetinaine hajoaa formaldehydiksi. Tanniinia voidaan käyttää PF-hartsin synteesiin korvaamaan fenolia sekä vahvistamaan synteettisiä hartseja kuten PF- ja resorsinoli-formaldehydi (RF) -hartseja. Tanniini on yleensä fenoloitava ennen PF-hartsin synteesiä jotta kuoresta erotetun tanniinin liian korkeasta tai alhaisesta reaktiivisuudesta. Hartsien lisäksi tanniinia voidaan käyttää prekursorina PU-vaahdon ja muiden vaahtojen valmistuksessa. Tanniini on luonnollinen polyoli, joka reagoi isosyanaatin kanssa muodostaen polyuretaania. (Feng et al. 2013)

Tanniinin lisäksi nesteytettyä puun kuorta voidaan käyttää PF-hartsien ja PU-vaahdon valmistukseen (Feng et al. 2013, D'Souza 2015). Kuoren nesteyttämiseen käytettyjä menetelmiä ovat fenolyysi, solvaatio ja pyrolyysi. Fenolyysissä kuori nesteytetään fenoliliuoksessa happokatalyytin avulla lämpötilavälillä 80-150 °C. Katalyyteiksi sopivia happoja ovat fosfori- ja rikkihappo. Fenoli voidaan osittain korvata metanolilla tai etanolilla. Fenolyysi tuottaa pääasiassa fenolihydrideitä ja furaania. Fenoloitu kuori voidaan käyttää PF-hartsien valmistukseen joko valmistamalla happokatalysoitua Novalac- tai emäskatalysoitua Resole-hartsia. Kuoresta voidaan tuottaa PU-vaahtoa varten polyoleja käyttämällä solvaatiota, jossa kuori nesteytetään ali- tai ylikriittisissä olosuhteissa käyttäen alhaisen kiehumispisteen liuottimia kuten vettä tai alkoholeja. Eteeniglykoli ja glyseroli on havaittu erittäin aktiivisiksi biomassan nesteytyksessä polyoleiksi. Yksinkertaisten glykolien kuten eteeniglykolin ja propyleeniglykolin sekä glykoli-glyseroli seosten käytön on havaittu suosivan kuoren nesteytystä. Kuoren pyrolyysi voi johtaa yli 50 % bioöljy-saantoon, jota voidaan käyttää PF-hartsien valmistukseen tai fenolien talteenottoon esimerkiksi höyrytislauksella. Bioöljyä voidaan käyttää myös sideaineiden valmistukseen sekoittamalla bioöljyä isosyanaatin kanssa. (Feng et al. 2013) Vaihtoehtona kuoren nesteytykselle on käyttää eetteröintiä, joka tuottaa polyoleja PU-vaahdon valmistusta varten. Kuoren eetteröintiin voidaan käyttää etyleenioksidia tai propyleenioksidia miedommissa

olosuhteissa verrattuna muihin nesteytysmenetelmiin. D'Souza *et al.* (2015) raportoi kuoren eetteröinnistä propyleenioksidilla kahden tunnin ajan 180 °C saavuttaen 79 % konversion.

3.2.2 Hemiselluloosan esierotus

Hemiselluloosasokerien talteenotto esierotuksella lehtipuuhaikkeesta on toteutettu teollisuusmittakaavassa ja sitä käytetään kaupallisesti liukosellun valmistukseen (Bajpai 2011, Engelberth & van Walsum 2012). Sellunkeittoa edeltävään hemiselluloosan esierotukseen on käytetty autohydrolyysiä ja kuvassa 16 esitettyä natriumhydroksidilla suoritettavaa alkaliesikäsittelyä. Autohydrolyysi tapahtuu ilman kemikaalien lisäystä ja natriumhydroksidia käytetään sulfaattikeitossa, minkä takia esierotuksilla ei ole huomattavia vaikutuksia sellun keittoprosessille. (Huang *et al.* 2010, Alén 2011, Engelberth & van Walsum 2012) Havupuiden tapauksessa autohydrolyysi on parempi valinta johtuen emäksisissä olosuhteissa hajoavasta galaktoglukomannaanista. Lehtipuiden sisältämä ksyloosi hajoaa happamissa olosuhteissa, joten alkaliesikäsittely soveltuu tähän tapaukseen. (Engelberth & van Walsum 2012) Hemiselluloosan esierotuksella on nähty olevan etuja myös sellun keittoprosessille. Alkaliesikäsittely tehostaa keittokemikaalien imeytymistä puuhakkeeseen ja lyhentää tarvittavaa keittoaikaa. (Huang *et al.* 2010, Bajpai 2011) Hemiselluloosan esierotuksen huonona puolena on mustalipeän alentunut kiintoainepitoisuus, mikä johtaa alempaan höyryntuotantoon soodakattilassa (Huang *et al.* 2010).



Kuva 16 Hemiselluloosan esierotus perustuen lähteeseen (Huang *et al.* 2010)

Hemiselluloosan esierotus lehtipuista alkalisisissä olosuhteissa on laajimmin tutkittu. Lämpötilaa nostamalla alkaliesikäsittelyssä päästään lähes neutraaleihin olosuhteisiin. (Engelberth & van Walsum 2012) Kuvan 14 mukainen hemiselluloosan esierotus perustuu Huang *et al.* (2010) raportoimaan tutkimukseen, jossa lehtipuuhaikkeesta erotettiin hemiselluloosaa etanolin tuotantoa varten. Esierotus suoritetaan 90 °C lämpötilassa neljän tunnin ajan. Alkalikäsittelyn jälkeen puuhake siirretään keittokattilaan ja hemiselluloosat

erotetaan natriumhydroksidiliuoksesta käyttämällä nanosuodatuskalvoa. Natriumhydroksidi voidaan kierrättää takaisin esierotusprosessiin. Erotetun hemiselluloosan hydrolyysiin käytetään 1,1 % rikkihappoa. Hydrolyysi suoritetaan 190 °C lämpötilassa muutaman minuutin ajan. Happohydrolyysissä muodostuneet inhiboivat yhdisteet on poistettava ennen fermentointia. Hydrolysaattiin lisätään kalkkia (CaO) nostamaan pH arvoon 10, jonka jälkeen liuos neutralisoidaan ja siitä suodatetaan pois muodostunut kipsi (CaSO₄). (Huang et al. 2010) Hakkeesta erotetut hydrolysaatin hemiselluloosat voidaan muuntaa korkeamman jalostusarvon tuotteiksi fermentoinnilla tai kemiallisilla käsittelyillä, joita on käyty läpi alaotsikoissa 2.2.3 ja 2.2.4. Kuvan 16 mukainen happohydrolyysi on entsymaattista hydrolyysiä nopeampi, mutta johtaa alempaan tuotesaantoon ja hapon neutralisointi tuottaa kipsin muodostumisen takia suuren jätevirran. (Engelberth & van Walsum 2012)

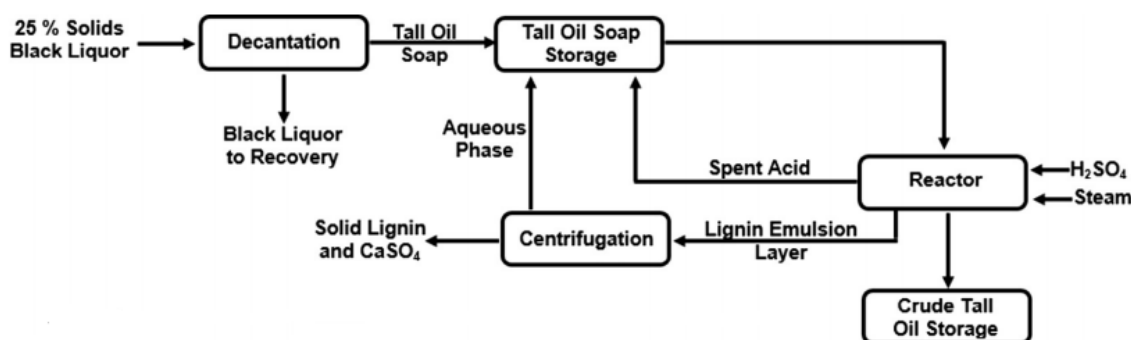
3.2.3 Mustalipeä

Mustalipeän hyödyntäminen integroidussa metsäbiojalostamossa voidaan toteuttaa joko mustalipeän kaasutuksella tai orgaanisten yhdisteiden erottamisella mustalipeästä (Bajpai 2011). Mustalipeän kaasutus on korvaava vaihtoehto sulfaattiselutehtaan soodakattilalle. Mustalipeän kaasutusta on kehitetty useita vuosia ja toimivia pilottilaitoksia on toteutettu onnistuneesti. (Naqvi et al. 2010, Bajpai 2011). Kaasutuksen sijaan mustalipeästä voidaan erottaa ligniiniä sekä havupuusta valmistetun sellun tapauksessa rasva- ja hartsihappoyhdisteistä muodostuvaa suopaa (Aro et al. 2017). Erotetusta suovasta valmistetaan muiden tuotteiden raaka-aineeksi raakamäntyöljyä, joka on eräs sulfaattiselutehtaan kaupallisista sivutuotteista (Wansbrough et al. 1987).

Soodakattilassa epäorgaaniset yhdisteet poistuvat sulan mukana natriumsulfidina ja natriumkarbonaattina, mutta mustalipeän kaasutuksessa tapahtuu natriumin ja rikin jakautumista. Rikki jakautuu osittain kaasufaasiin rikkivetynä. Kaasutus alemmissa lämpötiloissa suosii enemmän rikin siirtymistä kaasufaasiin kuin korkean lämpötilan kaasutusprosessi. Rikin ja natriumin jakautuminen johtaa korkeampiin natriumkarbonaattimääriin vihreälipeässä, mikä johtaa kalkkiuunin kapasiteetin kasvuun. (Naqvi et al. 2010, Bajpai 2011) Rikin jakautuminen mahdollistaa vaihtoehtoisten kemikaalien käytön sellun valmistuksessa korkeamman sellusaannon saavuttamiseksi (Bajpai 2011). Yrityksen ThermoChem Recovery International kehittämä kaasutustekniikka, josta käytetään nimitystä TCI-kaasutus tai MTCI-kaasutus, on matalan lämpötilan kaasutustekniikka. MTCI-kaasutus käyttää epäsuorasti kuumennettua leijupetikaasutinta. Mustalipeä ruiskutetaan kaasuttimeen, jonka lämpötila on 580-620 °C. Kaasuttimen alhainen lämpötila estää sulan muodostumisen, joten keittokemikaalit otetaan talteen jatkuvasti poistettavasta petimateriaalista. Mustalipeän orgaaniset yhdisteet kaasutetaan puhtaalla höyryllä, mikä johtaa synteetikaasun korkeaan vetypitoisuuteen. Synteetikaasusta poistetaan kiintoaineet syklonilla, jonka jälkeen kaasu viilennetään ja puhdistetaan rikkivedystä alkaliliuoksella. MTCI-kaasutuksen etuja ovat korkea lämpöhyötysuhde (70-80%), alhaiset typen oksidi

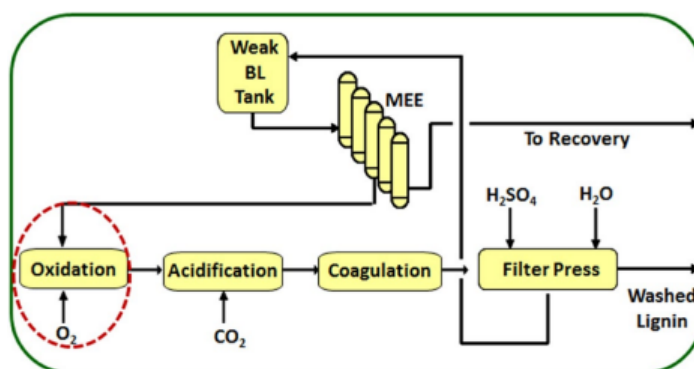
(NO_x) -päästöt ja liikkuvien osien puuttuminen. Chemrec on kehittänyt mustalipeälle korkean lämpötilan kaasutustekniikan käyttäen paineistettua pölykaasutinta. Mustalipeän kaasutus tapahtuu 950-1000 °C lämpötilassa ja 30-32 baarin paineessa. Kaasutukseen käytetään happea. (Naqvi et al. 2010, Bajpai 2011) Mustalipeän kaasutuksessa orgaanisista yhdisteistä muodostuu hiilimonoksidia, vetyä ja metaania sisältävää synteetikaasua. Epäorgaaniset yhdisteet muodostavat kaasuttimen pohjalle sulan, josta valmistetaan viherlipeää. (Naqvi et al. 2010) Synteetikaasusta poistetaan pienhiukkaset ja kondensoidut hiilivedyt. Rikkivety erotetaan absorptio- tai strippausprosessilla. (Bajpai 2011) Mustalipeän kaasutuksesta syntyvää synteetikaasua voidaan prosessoida alaotsikossa 2.3.2 esiteltujen menetelmien avulla eri tuotteiksi.

Raakamäntyöljyä voidaan valmistaa mustalipeästä erotettavasta suovasta, joka hapotetaan kuvan 17 mukaisella prosessilla. Suovan tiheys on mustalipeään verrattuna alhaisempi, joten erotukseen voidaan käyttää laskeuttamista. Suopa kuoritaan mustalipeän päältä ja siirretään varastointisäiliöön. (Wansbrough et al. 1987, Aro et al. 2017) Suovan hapotukseen käytetään joko eräprosessia tai jatkuvaa prosessia (Aro et al. 2017). Eräprosessissa suopa käsitellään ensin kierrätetyllä rikkihapolla, jonka jälkeen suopa siirretään pääreaktoriin. Pääreaktoriin lisätään rikkihappoa ja suopa kuumennetaan höyryn avulla kiehuvaan. Lämpötila pidetään välillä 105-108 °C ja pH arvossa 4. (Wansbrough et al. 1987, Aro et al. 2017) Suovan ja hapon välillä tapahtuva reaktio muuntaa rasva- ja hartsihappojen suolat niiden vapaiksi karboksyylihapoiksi. Raakamäntyöljy jää reaktorissa päällimmäiseksi ja se siirretään jatkokäsittelyyn kuten mäntyöljyn tislaukseen. Jatkuvassa prosessissa suopaa laimennetaan jatkuvasti vedellä viskositeetin alentamiseksi ja seoksen annetaan reagoida laimean rikkihapon kanssa. Happoa sisältävä seos syötetään sentrifugiin, jota seuraa seulonta, jossa rikkihappo- ja rikkivetykaasut sekä kiintoaineet poistetaan. Raakamäntyöljy sisältää epäpuhtauksia, jotka on poistettava ennen sen jatkokäsittelyä. (Aro et al. 2017) Raakamäntyöljy sisältää muiden biopohjaisten öljyjen tavoin happea, joka voidaan poistaa vetykäsittelyllä, jota voi seurata höyrykrakkaus hiilivetyjakeiden kuten dieselin erotusta varten (Anthonykutty et al. 2015).



Kuva 17 Kaupallinen raakamäntyöljyn valmistusprosessi perustuen lähteeseen (Aro et al. 2017)

Mustalipeästä voidaan erottaa ligniiniä hapottamalla mustalipeää, mikä aiheuttaa ligniinin saostumisen. Hapotukseen käytetään pääasiassa hiilidioksidia tai epäorgaanista happoa kuten rikkihappoa tai näiden yhdistelmää. (Kouisni et al. 2012) Kaupallistettuja ligniinin erotusprosesseja ovat LignoBoost ja LignoForce (Tomani 2010, Kouisni et al. 2012). LignoBoost-prosessissa osa haihduttamolle tulevasta mustalipeästä hapotetaan hiilidioksidin avulla, jota seuraa veden poisto puristussuodattimen avulla. Puristettu ligniini hapotetaan uudelleen rikkihapolla, mistä syntyvä liete suodatetaan ja pestään vastavirtapesurilla. (Tomani 2010, Bajpai 2011) LignoForce-prosessissa mustalipeä hapotetaan kuvan 18 mukaisesti ennen ligniinin saostamista. Mustalipeän hapotuksessa lämpötila pidetään välillä 70-75 °C ja hiilidioksidin lisäys lopetetaan, kun pH laskee välille 9,5-10. Saostettu ligniini suodatetaan ja suodatettua ligniiniä pestään rikkihapolla ja vedellä. Ligniini suodatetaan uudelleen ja kuivataan. Kouisni *et al.* (2012) mukaan LignoForce-prosessilla saadaan erotettua 1,25-2,5 kertaa enemmän ligniiniä verrattuna erotusprosessiin ilman hapetusta.



Kuva 18 LignoForce prosessi (Kouisni et al. 2012)

Mahdollisen mustalipeästä erotettavan ligniinin määrä riippuu käytetystä soodakattilasta. Useissa sellutehtaissa 10-30 % ligniinistä voidaan poistaa ennen kuin soodakattilan suorituskyky heikkenee. Mustalipeän hapotukseen tarvittava hiilidioksidi on mahdollista saada kalkkiuunista, mutta kaasun puhdistus on haasteellista. Integroidussa metsäbiojalostamossa ligniinin erotukseen voitaisi käyttää etanolin tuotannosta syntyvää hiilidioksidia. Integroidussa metsäbiojalostamokonseptissa tavoitteena on saada mustalipeästä kaikki arvokkaat orgaaniset yhdisteet talteen ja sellutehtaan energiatarve katettaisiin kaasuttamalla metsien korjuutähteitä. (Bajpai 2011)

3.2.4 Sulfiittijätelipeä

Sulfiittijätelipeä on liukosellun valmistukseen käytetyn happosulfiittiprosessin sivutuote. Useimmissa sellutehtaissa sulfiittijätelipeä väkevöidään haihduttamalla ja poltetaan energiaksi. Integroidussa metsäbiojalostamossa sulfiittijätelipeän sisältämät lignosulfonaatit ja hemiselluloosien sokerit voidaan hyödyntää raaka-aineina korkeamman jalostusarvon

tuotteille. (Rueda et al. 2014) Lignosulfonaattien ja sokerien erotteluun käytettyjä menetelmiä ovat haihdutus, ultrasuodatus, ioninvaihtohartsit ja adsorptio aktiivihieillä. Ioninvaihtohartsilla saadaan poistettua noin 60 % lignosulfonaateista välttämättä suuret sokerihäviöt. Sulfiittijätelipeän sokerit voidaan muuntaa biopolttoaineiksi, -kemikaaleiksi tai -polymeereiksi. (Rueda et al. 2016)

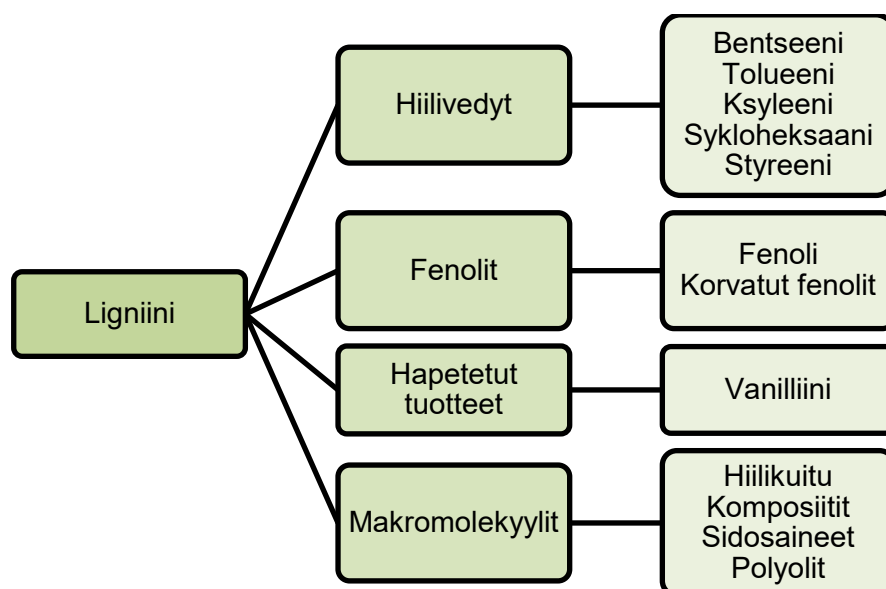
Sulfiittikeittoon käytetään lehtipuita, minkä takia sulfiittijätelipeän sokerit muodostuvat pääasiassa ksyloosista. Ksyloosin lisäksi sulfiittijätelipeästä löytyy vaihteleva määrä glukosia, arabinoosia, galaktoosia ja mannoosia. Sulfiittijätelipeästä erotettujen sokerien joukossa esiintyy haitta-aineita, jotka on poistettava ennen sokerien fermentointia. Haitta-aineet sisältävät sokerien hajoamistuotteita, epäorgaanisia yhdisteitä kuten rikkidioksidia, lignosulfonaatteja ja raskasmetalleja. Haitta-aineet inhiboivat sokerien fermentointia ja alentavat tuotesaantoa. Haitta-aineiden poistoon voidaan käyttää lignosulfonaattien ja sokerien erotteluun käytettyjä menetelmiä. (Rueda et al. 2014) Rueda *et al.* (2016) suorittaman arvioinnin mukaan sulfiittijätelipeän sokerien mahdollisista jalostustuotteista furfuraali, ksylitoli ja etanoli ovat taloudellisesti potentiaalisimmat tuotteet. Euroopan komission vuonna 2015 julkaistussa sokereista johdettujen biopolttoaineiden ja biokemikaalien markkinanäkymiä arvoivassa raportissa ksylitolin markkinakoon arvio on 160 000 tonnia vuodessa (E4Tech, RE-CORD, WUR 2015).

Furfuraalia ja hydroksimetyylifurfuraalia tuotetaan reaktorissa, jossa pentoosi- ja heksoosisokerit sekoitetaan rikkihapon kanssa. Reaktorin lämpötila on 170 °C ja paine 21 baaria. Furfuraalivirta siirretään tislaukolumniin, jonka jälkeen se dekantoidaan. (Rueda et al. 2016) Furfuraalin valmistus ei vaadi inhiboivien tekijöiden poistoa, koska käytetty prosessi on termokemiallinen eikä siihen käytetä fermentointia. (Rueda et al. 2014) Ksylitolin valmistusta varten sokerivirrasta on poistettava inhiboivat tekijät. Puhdistukseen voidaan käyttää esimerkiksi kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), jolla on alhainen hinta ja korkea selektiivisyys. Puhdistettu sokerivirta syötetään fermentointireaktoriin. Rueda *et al.* (2016) suorittamassa tutkimuksessa ksylitolia tuottavan mikro-organismien vaatima prosessin pH-arvo oli 5,5. Fermentointiliuos suodatetaan ja puhdistetaan ligniinijäänteistä adsorptiokolumnissa käyttäen aktiivihieitä. Etanolin tuotantoa varten sokerivirta puhdistetaan kuten ennen ksylitolin valmistusta. Fermentoitu liuos suodatetaan ja syötetään adsorptiokolumniin ligniinijäämien ja muiden epäpuhtauksien poistoa varten. Etanoli tislataan tislaukolumnissa, jonka jälkeen etanoli lauhdutetaan lämmönvaihtimessa ennen sen syöttämistä väkevoitysmiskolumniin. Etanolista poistetaan viimeisenä vaiheena jäljelle jäänyt vesi käyttäen molekyyliseulaa.

3.2.5 Ligniini

Ligniini on nähty integroidun metsäbiojalostamon kannalta tärkeänä raaka-aineena, josta voidaan tuottaa niin materiaaleja, kemikaaleja kuin polttoaineita. Ligniinin hyödyntämiselle on asettanut esteitä ligniinin vaikea depolymerointi ja tuotteiden erotus. Lisäksi ligniinin rakenteellinen vaihtelevuus riippuen ligniinin erotustavasta vaikeuttaa ligniinille

yleisesti sovellettavan depolymerointimenetelmän kehittämistä (Liu et al. 2015, Rinaldi et al. 2016). Aromaattisen luonteen, korkean hiilipitoisuuden ja matalan happipitoisuuden vuoksi ligniini on kuitenkin potentiaalinen uusiutuva raaka-aine polttoaineille ja aromaattisille kemikaaleille, mutta ligniinin jalostus korkeamman jalostusarvon tuotteiksi ei tällä hetkellä ole yhtä kehittynyttä kuin polysakkaridien jalostus. (Azadi et al. 2013, Rinaldi et al. 2016) Ligniinistä on mahdollista jalostaa niin kiinteitä kuin nestemäisiä polttoaineita sekä kemikaaleja. Erotettua ligniiniä ja ligniinipohjaista hiiltä voidaan polttaa tuottamaan lämpöä ja energiaa. Nestemäisiä polttoaineita ja kemikaaleja voidaan tuottaa kaasuttamalla ligniiniä synteetikaasuksi tai ligniinin depolymeroinnilla. Ligniinin kaasutus perinteisellä kaasutusmenetelmällä tapahtuu yleensä mustalipeän kanssa ja prosessista syntynyt synteetikaasu voidaan jalostaa polttoaineiksi alaotsikossa 2.3.2 esiteltujen menetelmien avulla, joten tässä osiossa keskitytään vain ligniinin depolymerointimenetelmiin. (Azadi et al. 2013) Kuvassa 19 on esitetty potentiaalisia ligniinistä jalostettavia tuotteita.



Kuva 19 Ligniinistä jalostettavia potentiaalisia tuotteita perustuen lähteeseen (Jong et al. 2012)

Suurin osa kaupallisesta ligniinistä on lignosulfonaatteja, joita käytetään esimerkiksi dispergointiaineena sementin valmistuksessa, maan stabilointiaineena ja joissakin lisäaineissa (Zhang et al. 2011, Rueda et al. 2014). Tällä hetkellä ainoa ligniinistä kaupallisesti tuotettu kemikaali on lignosulfonaateista katalyyttisellä konversiolla valmistettu vanilliini, jonka markkinakoko on noin 200 000 tonnia vuodessa (Rueda et al. 2014, Rinaldi et al. 2016). Ligniiniä on pidetty potentiaalisena raaka-aineena fenolille, jonka markkinakoko on noin 8 miljoonaa tonnia, sekä bentseenin, tolueenin ja ksyleenin (BTX) seokselle, joiden vuosituotanto on noin 80 miljoonaa tonnia, mutta näiden kemikaalien tuotanto vaatii ligniinin konversiotekniikan kehitystä (Rinaldi et al. 2016). Ligniinin depolymerointiin käytettyjä menetelmiä ovat katalyyttinen pyrolyysi, katalyyttinen vetykäsittely ja hydrotermiset menetelmät (Azadi et al. 2013, Rinaldi et al. 2016). Edellä mainitut menetelmät ovat termokemiallisia konversioprosesseja, joten ne tuottavat nestemäisiä,

kaasumaisia ja kiinteitä tuotteita kuten biohiiltä jota voidaan käyttää raaka-aineena toiminnallisille hiilimateriaaleille (Liu et al. 2015, Rinaldi et al. 2016). Ligniinin depolymeroinnilla pyritään yleensä tuottamaan nestemäinen aromaattisten yhdisteiden seos, josta voidaan käyttää nimitystä ligniiniöljy. Haluttujen tuotteiden valmistus ligniiniöljystä vaatii katalyyttisiä jatkojalostusprosesseja, joita on käyty läpi bioöljyn kohdalla alaotsikossa 2.3.3. (Rinaldi et al. 2016) Ligniinin pyrolyysi eroaa lignoselluloosaperäisen biomassan pyrolyysistä niin bioöljyn koostumuksen kuin tuotejakauman perusteella. Ligniinin pyrolyysi tuottaa huomattavasti korkeamman biohiilisaannon. Ligniinin pyrolyysi voi tapahtua lämpötilavälillä 160-900 °C. Ligniinin katalyyttinen vetykäsittely tuottaa bioöljyä muistuttavan nesteseoksen, joka on bioöljyä kemiallisesti stabiilimpi johtuen alemmasta happisisällöstä. Azadi *et al.* (2013) raportoi ligniinin katalyyttiseen vetykäsittelyyn käytetyn lämpötilan ja vedyn paineen vaihtelevan väleillä 380-430 °C ja 50-140 baaria. Vedyn paine vaikuttaa merkittävästi öljysaantoon, joka voi ylittää 80 %. Ligniinin depolymerointimenetelmät eivät pysty samanaikaisesti tuottamaan korkeaa monomeerisaantoa ja tuottamaan selektiivisesti tiettyä yhdistettä, mutta osittainen monomeerien konversio ja tuotteiden erottaminen saattaa kuitenkin olla taloudellisesti kannattavaa biojalostamon kannalta.

Ligniiniä voidaan hyödyntää materiaaleissa ilman ligniinin depolymerointia. Eräs sovelluskohde on käyttää erotettua ligniiniä PF-hartsien valmistuksessa korvaamaan jopa puolet öljypohjaisesta fenolista. (Rinaldi et al. 2016) Kraft-ligniini on mahdollista muuntaa propyleenioksidin avulla polyoleiksi, joita voidaan käyttää PU-vaahdon synteisiin. Eräs kiinnostava sovelluskohde ligniinille on käyttää sitä raaka-aineena hiilikuiduille, jotka valmistetaan nykyään lähes yksinomaan polyakrylinitriilistä (PAN). (Ragauskas et al. 2014, Rinaldi et al. 2016) Hiilikuidun tuotanto vuonna 2016 oli arviolta 63 500 tonnia ja tuotannon odotetaan saavuttavan 100 000 tonnia vuoteen 2020 mennessä (Witten et al. 2017). Ligniinin käyttö raaka-aineena mahdollistaisi kevyiden ja energiatehokkaiden ajoneuvojen valmistamisen, mikä ei ole ollut mahdollista johtuen hiilikuidun korkeasta hinnasta Ligniinipohjaisen hiilikuidun valmistus alkaa puristamalla geelimäisestä ligniini-massasta kuituja, jotka stabiloidaan hapettamalla ne ilman avulla. Kuitujen hiiltyminen suoritetaan pyrolyysillä, joka poistaa haihtuvat hiilivedyt, hiilivetyjen hapettuneet johdannaiset, hiilimonoksidin, hiilidioksidin ja kosteuden. (Ragauskas et al. 2014) Eräs epätavallisempi sovelluskohde ligniinille on valmistaa biohiilestä toiminnallisia hiilimateriaaleja, joita voidaan käyttää katalyytteinä, elektrodimateriaaleina ja jätevesien puhdistuksessa. (Liu et al. 2015, Rinaldi et al. 2016) Termokemiallisella konversiolla ligniinistä tuotetulla biohiilellä on riittämätön määrä funktionaalisia ryhmiä sekä rajoitettu pinta-ala ja huokoisuus. Biohiilen pinnan muokkaukseen käytettyjä menetelmiä ovat hapetus, aminoinen ja sulfonointi. Hiilen pinta-alaa ja huokoisuutta voidaan lisätä joko pyrolyysin aikana käyttämällä katalyyttiä tai termokemiallisen prosessin jälkeen fysikaalisten ja kemiallisten menetelmien avulla. Biohiilen fysikaaliseen muokkaukseen käytetään yleensä kontrolloitua kaasutusta höyryn, hiilidioksidin tai näiden yhdistelmän kanssa. Kaasutus poistaa alkuperäisen hiilen reaktiivisia hiiliatomeja kasvattaen huokoisuutta ja pinta-alaa.

Kemiallinen aktivaatio voidaan suorittaa biohiilen kaasutuksen aikana käyttäen kaliumhydroksidia, joka kasvattaa biohiilestä haihtuvien yhdisteiden määrää lisäten huokoisten määrää. (Liu et al. 2015)

3.2.6 Jätevedet

Sulfaattisellutehtaan jätevirrat sisältävät erilaisia puusta ja keittokemikaaleista peräisin olevia happea kuluttavia yhdisteitä (Larsson et al. 2015). Jätevesien käsittelyyn käytetään yleensä aerobista aktiivilieteprosessia, jonka tuottama liete yleensä kuivataan ja poltetaan. Jätevesien käsittely aiheuttaa sellutehtaalte kustannuksia eikä hyödynnä jätevesien potentiaalista energia- ja ravinnesisältöä. (Karlsson et al. 2011) Anaerobinen mädätys mahdollistaa jätevesien hyödyntämisen biokaasun ja ravinteiden tuotantoon (Karlsson et al. 2011, Larsson et al. 2015). Sellutehtaan jätevesien anaerobisen käsittelyn toteutukseen löytyy erilaisia vaihtoehtoja. Aktiivilieteprosessia voi edeltää korkeatehoreaktori biokaasun tuotantoon kuten UASB-reaktori (Up-flow anaerobic sludge blanket) tai aktiivilieteprosessin primaari- ja sekundaarilietteistä voidaan tuottaa biokaasua ulkoisessa säiliöreaktorissa. (Larsson et al. 2015) Korkeatehoreaktoria voidaan käyttää myös jätevesien esikäsittelyyn ja biokaasu tuotetaan ulkoisessa säiliöreaktorissa (Karlsson et al. 2011). Anaerobisen käsittelyn haasteena on prosessin herkkyyys inhiboiville yhdisteille, lämpötilalle ja pH:lle (Larsson et al. 2015).

Biokaasun tuottaminen aktiivilieteprosessin primaari- ja sekundaarilietteistä ulkoisessa reaktorissa ei vaadi muutoksia sellutehtaan jätevedenkäsittelyprosessille. Ulkoisen reaktorin käytön etuna on biokaasun tuotannossa tapahtuvien häiriöiden aiheuttamien vaikutusten vähentynyt riski jätevedenkäsittelyprosessille ja tehtaan toiminnalle. Orgaaninen materiaali lietteen muodossa on kuitenkin heikommin hajoavaa, mikä voi vähentää biokaasusaantoa. Jatkuvasekoitteista säiliöreaktoria, johon lietettä syötetään jatkuvasti tai puoli-jatkuvasti kontrolloiden lämpötilaa ja sekoitusta, käytetään yleensä ulkoisena säiliöreaktorina biokaasun tuotantoon. (Larsson et al. 2015)

Järjestely, jossa aktiivilieteprosessia edeltää korkeatehoinen anaerobinen reaktori, vähentää kemiallista hapenkulutusta ja sekundaarisen lietteen määrää aktiivilieteprosessissa (Karlsson et al. 2011, Larsson et al. 2015). Karlsson *et al.* (2011) suorittamassa tutkimuksessa sellutehtaan jätevedet esikäsiteltiin korkeatehoisessa anaerobisessa reaktorissa, jota seurasi aktiivilietepeti jäljelle jääneen orgaanisen materiaalin käsittelyyn ja biokaasun tuotettiin aktiivilietteestä jatkuvasekoitteisessa säiliöreaktorissa. Larsson *et al.* (2015) suorittamassa tutkimuksessa sulfaattisellutehtaan haihduttamon metanolilauhe ja valkaisu-prosessin emässuodosta ohjattiin biokaasun tuotantoon anaerobiseen korkeatehoreaktoriin ja muut jätevirrat käsiteltiin aktiivilieteprosessissa. Sulfaattisellun valkaisu-prosessin hapansuodosta ei ole vielä pystytty hyödyntämään anaerobisessa mädätyksessä. Tutkimuksessa biokaasun tuotantoon käytettiin termofiilistä mädätystä 50-55 °C lämpötilassa.

3.3 Selluloosajohdannaiset

Liukosellua käytetään raaka-aineena selluloosan johdannaisille ja regeneroidulle selluloosalle. Selluloosan johdannaisia käytetään pääasiassa kuiduissa, filmeissä ja muoveissa, mutta myös hienokemikaaleihin liittyviä materiaaleja on kehitetty kuten ioninvaihtomateriaaleja. Regeneroidulla selluloosalla tarkoitetaan muuntokuituja, joiden valmistukseen on käytetty selluloosan johdannaisia. (Alén 2011) Selluloosajohdannaisista tutkimuksen kannalta erityistä kiinnostusta on herättänyt mikro- ja nanoselluloosa, joilla on käyttökohteita huipputeknologian ja biolääketieteen aloilla (Alén 2011, Habibi 2013). Selluloosan käyttö korkeamman jalostusarvon tuotteiden valmistukseen on vielä vähäistä, mutta kysyntä selluloosapohjaisille tuotteille on kasvanut. (Alén 2011, Kumar & Christopher 2017) Kuvassa 20 on esitetty biotuotteet, joita on mahdollista valmistaa liukosellusta. Vuonna 2013 liukosellun maailmanlaajuinen valmistusmäärä oli 5,6 miljoonaa tonnia ja vuonna 2015 valmistusmäärä oli kasvanut 7,5 miljoonaa tonniin (Kumar & Christopher 2017).



Kuva 20 Liukosellun jalostus tuotteiksi perustuen lähteeseen (Kumar & Christopher 2017)

Liukosellun ominaisuuksia ovat korkea puhtaus ja kirkkaus, yhtenäinen molekyylimassajakauma ja selluloosan korkea konversioaste. Liukosellulla on nimensä mukaan kyky liueta liuottimiin ja siitä voidaan johtaa homogeenisiä liuoksia, mikä mahdollistaa selluloosan kokonaisvaltaisen muokkauksen. (Alén 2011, Kumar & Christopher 2017) Liuottimet ovat keskeisessä asemassa selluloosapohjaisten tuotteiden valmistuksessa. Perinteisiä liuottimia ei pystytä ottamaan talteen ja käyttämään uudelleen, mikä on johtanut uusien liuottimien kehittämiseen. Uusiin liuottimiin lukeutuu ioniset nesteet, jotka ovat suhteellisen alhaisessa lämpötilassa (< 100 °C) nestemäisessä muodossa esiintyviä orgaanisia suoloja. Ympäristöön liittyvien syiden lisäksi uusien liuottimien kehittämiseksi on motiivina nestemäisten kiteiden valmistus erilaisiin tarkoituksiin. (Alén 2011)

3.3.1 Selluloosaesterit ja -etterit

Selluloosaesterit ovat selluloosan johdannaisia, jotka on valmistettu selluloosan hydroksyyli-ryhmien esteröinnillä. Esteröintiin käytetään epäorgaanisia ja orgaanisia happoja sekä niiden anhydridejä eli karboksyylihappojen johdannaisia. (Alén 2011, Kumar & Christopher 2017) Esteröintireaktiossa selluloosan alkoholiryhmä reagoi hapon kanssa muodostaen esterin ja vettä. Selluloosaestereistä selluloosanitraatti ja selluloosa-asetaatti ovat kaupallisesti merkittäviä. Selluloosa-asetaatin vuosituotanto on noin 80 000 tonnia. (Alén 2011) Alkaliselluloosasta voidaan valmistaa selluloosaettereitä eri reagenssien avulla. Selluloosaetterien teolliseen valmistukseen on olemassa kolme reittiä. Selluloosan hydroksyyli-ryhmän vetyatomi voidaan korvata alkyylillä tai aryyliklorideilla, alkyylisidillä ja tyydyttymättömällä yhdisteellä. Useimmat selluloosaetterit ovat vesiliukoisia ja niitä käytetään sakeuttamisaineina. Käytetyimmät selluloosaetterit ovat karboksyyli-*metyyli*selluloosa, *metyyli*selluloosa, *etyyli*selluloosa, *hydroksietyyli*selluloosa ja *syanoetyyli*selluloosa. (Alén 2011, Kumar & Christopher 2017)

Selluloosanitraatteja käytetään muoveissa, lakoissa, sideaineena filmeissä, päällysteissä ja räjähteissä. Selluloosanitraattia valmistetaan selluloosan ja typpihapon reaktiolla, jossa nitraavana happona käytetään yleensä rikkihappoa. Teollisuusmittakaavan selluloosanitraatin valmistukseen käytetään yleensä panosreaktoria. Nitraation jälkeen ylimääräinen happo erotetaan ja kierrätetään. Esistabiloinnissa selluloosanitraattia vuorotellen pestään ja keitetään veden kanssa jäljelle jääneen hapon poistamiseksi. Selluloosanitraatti stabiloidaan lyhentämällä molekyyliketjun pituutta ja tasoittamalla typpidioksidiryhmien jakautumista. Stabilointi suoritetaan 130-150 °C lämpötilassa paineen alaisena. Selluloosanitraatit, joita käytetään räjähteissä, vaativat erityisen huolellisen stabiloinnin kontrolloimattoman hajoamisen välttämiseksi. Selluloosa-asetaattia käytetään tekstiileissä, muoveissa, filmeissä, savukkeiden filtereissä, lakoissa, eristys- ja käänteisosmoosikalvoissa. Selluloosa-asetaattia valmistetaan etikkahappoliuotuksessa käyttäen rikkihappoa katalyyttinä. Kuivattu selluloosa esikäsitellään etikkahapon ja rikkihapon avulla, jotta saavutetaan tasainen reaktio ja saadaan säädettyä polymerointiaste sopivalle tasolle. Esikäsitelty selluloosa asetyloidaan usean tunnin ajan 50 °C lämpötilassa etikkahappoanhydridiliuoksessa, johon lisätään katalyyttinen määrä rikkihappoa. Asetylointi tuottaa selluloosatriasetaatin, joka hydrolysoidaan etikkahappoliuoksessa 40-80 °C lämpötilassa joitakin tunteja. Hydrolyysissä sulfaatti-ionit ja riittävä määrä asetyyli-ryhmiä poistetaan, mikä johtaa jäljelle jääneiden asetyyli-ryhmien yhtenäiseen jakaumaan. (Alén 2011)

Kaupallisesti tärkein selluloosaetteri on karboksyyli-*metyyli*selluloosa, jota voidaan käyttää esimerkiksi puhdistusaineissa, elintarvikkeissa, tekstiileissä, paperituotteissa ja lääketuotteissa. Karboksyyli-*metyyli*selluloosaa valmistetaan alkaliselluloosasta käyttäen natriummonoklooriasetaattia reagenssina. Prosessi alkaa monokloorietikkahapon lisäämisellä reaktioliuokseen, joka sisältää ylimäärän natriumhydroksidia monokloorietikkahapon neutralisointiin. Etterin muodostus tapahtuu 60-80 °C lämpötilassa. Karboksyyli-

metyyliiselluloosan teolliseen valmistukseen on vaihtoehtoina puolikuiva- tai lieteprosessi. Puolikuivassa prosessissa käytetään etanolia tai metanolia liuottimina ja lieteprosessissa isopropanolia. Karboksyyli-metyyliiselluloosa erotetaan ja pestään nestemäisellä alkoholilla tai asetonilla välttämällä puhdistetun tuotteen liukenemistä. (Alén 2011)

3.3.2 Mikro- ja nanoselluloosa

Nanofibrillinen rakenne ja esiintyminen luonnossa runsaana määränä tekevät selluloosasta potentiaalisen uusiutuvan raaka-aineen nanoteknologian sovelluksiin. Viime vuosien aikana tutkijoiden lisäksi teollisuus on osoittanut kiinnostusta mikro- ja nanoselluloosaa kohtaan. (Alén 2011, Habibi 2013, Kangas 2014) Mikrokiteinen selluloosa (MCC) on ollut kaupallistettuna yli 50 vuotta ja sitä käytetään tablettien sidosaineena ja lisäaineena paperi- ja komponenttisovelluksissa. Mikrokiteistä selluloosaa valmistetaan käsittelemällä liukosellua suolahapolla. Muiden mikro- ja nanoselluloosatuotteiden valmistus on vielä aikaisessa kehitysvaiheessa. (Habibi 2013) Selluloosananomateriaalit voidaan luokitella kolmeen ryhmään valmistusmenetelmän, koon ja ominaisuuksien perusteella. Selluloosamikrofibrillit (MFC) ja -nanofibrillit (NFC) valmistetaan mekaanisesti puusta tai sellumassasta. Selluloosananokiteiden (CNC) valmistukseen käytetään vahvoja happoja, jota seuraa mekaaninen käsittely. Selluloosananomateriaaleilla on suuri ominaispinta-ala, minkä vuoksi niiden pintaa on helppo muokata. Pinnan muokkauksella ei saa olla vaikutusta selluloosananomateriaalin morfologiaan tai optimaalisiin ominaisuuksiin. Muokkauksella voidaan lisätä esimerkiksi materiaalin hydrofobisuutta tai toiminnallisuutta. (Kangas 2014) Esimerkkejä nanoselluloosan kaupallisista käyttökohteista ovat elintarvikepakkaukset, lääketuotteet, paperit ja polymeerikomposiitit. (Habibi 2013, Kangas 2014)

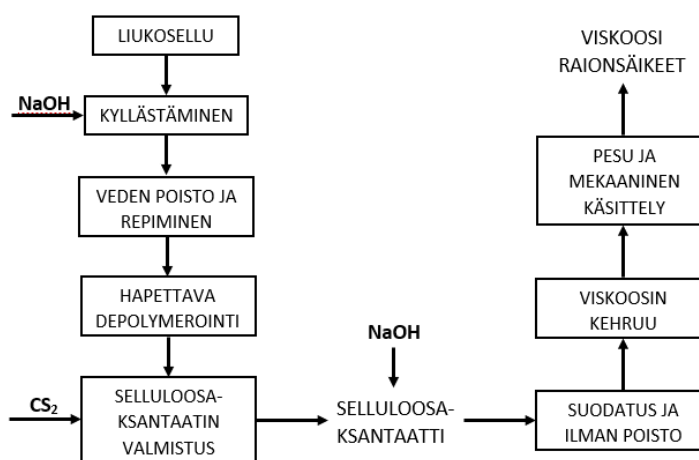
Selluloosamikrofibrillit ja -nanofibrillit valmistetaan rasittamalla puukuitua mekaanisesti, jotta soluseinän muodostavat mikrofibrillit saadaan erotettua toisistaan (Habibi 2013, Kangas 2014). Termiä selluloosananofibrilli käytetään, kun fibrillien valmistukseen on käytetty tarpeeksi energiaa pilkkomaan fibrillien halkaisija nanokokoluokkaan (<100 nm) (Hamad 2016). Mikrofibrillien erotukseen käytetään nykyään homogenointiin, mikrofluidisointiin ja jauhatukseen perustuvia menetelmiä. Homogenointi on prosessi, jossa laimeaa kuitu-vesisuspensiota ohjataan korkeassa paineessa pienen suuttimen läpi, minkä aiheuttama paine-ero aiheuttaa fibrilloitumisen. (Habibi 2013, Kangas 2014) Homogenointia voi edeltää jauhatus, mikä helpottaa nanokokoisten kuitujen muodostumista. Homogenointiin voidaan käyttää mikrofluidisaattoria, jonka energiankulutus on laboratorioasteella ollut pienin ja raportoitu käyttöpaine on 690 bar. (Kangas 2014) Selluloosananofibrillien valmistuksen energiankulutusta voidaan edelleen laskea kemiallisten ja entsyymaattisten esikäsittelyjen avulla. Selluloosafibrillien vapaat hydroksyyli-ryhmät voidaan hapettaa karboksyyli-ryhmiksi käyttämällä 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiini-1-oksyylia (TEMPO) tai karboksimeitylointia. (Habibi 2013, Kangas 2014) TEMPO-hapetuksen optimaalisissa olosuhteissa pH on 10 (Habibi 2013). Hydroksyyli-ryhmien hapetus

estää voimakkaiden vetysidosten muodostumisen fibrillien välille heikentäen fibrillien välistä tartuntavoimaa. (Kangas 2014)

Selluloosananokiteitä valmistetaan väkevän happohydrolyysin avulla. Hydrolyysi rikkoo selluloosan amorfiset alueet vapauttaen yksittäiset kiteiset osat. (Habibi 2013, Kangas 2014) Hydrolyysin käytetty happo vaikutta muodostuvien kiteiden ominaisuuksiin. (H. Kangas 2014) Selluloosananokiteiden valmistukseen käytetään yleensä rikkihappoa tai suolahappoa (Alén 2011, Kangas 2014, Hamad 2016). Korkein tuotesaanto saavutetaan olosuhteilla, joissa käytetään 57-65 % rikkihappoa ja lämpötila on välillä 45-65 °C (Hamad 2016). Hydrolyysissä muodostunutta liuosta pestään käyttäen vettä ja peräkkäistä sentrifugointia. Vapaa happo poistetaan dialyysillä tislattua vettä vasten. (Habibi 2013) Nanokiteiden valmistukseen on tutkittu myös suolahappohöyryn käyttöä, mikä on prosessina happohydrolyysiä yksinkertaisempi (Kangas 2014). Selluloosananokiteiden kuivattamiseen teollisuuskokoluokassa voidaan käyttää sumutskuivatusta kuumalla ilmalla (Hamad 2016). Kuivattu tuote on valkoinen, hajuton ja mauton jauhe, jolla on hyödyllisiä fyysisiä ominaisuuksia. Selluloosananokiteilla on hyvä virtaavuus, tiivistymiskyky ja koonpuristuvuus, mikä tekee niistä potentiaalisen raaka-aineen nanokomposiittien lujitteeksi. (Alén 2011)

3.3.3 Muuntokuidut

Selluloosasta voidaan valmistaa erilaisia raionkuituja, jotka on nimetty valmistusprosessinsa mukaan, muuntamalla selluloosa liukoiseksi polymeeriksi, joka regeneroidaan. Nykyään vallitseva raionkuitujen valmistusprosessi on viskoosiprosessi, jonka päävaiheet on esitetty kuvassa 21. Muita kaupallisia raionkuitujen valmistusmenetelmiä ovat lyocell- ja cupro-prosessit. Edellä mainittujen perinteisten valmistusprosessien lisäksi huomiota on saanut selluloosa karbamaatin valmistus, jota voidaan käyttää raionkuitujen valmistamiseen. (Alén 2011)



Kuva 21 Viskoosiprosessi perustuen lähteeseen (Alén 2011)

Viskoosiprosessin ensimmäinen vaihe on liukosellun kyllästäminen natriumhydroksidiliuoksella (17-19 %) 15-30 °C lämpötilassa, mikä saa selluloosakuidut turpoamaan. Muodostuneesta alkaaliselluloosasta poistetaan vesi puristamalla selluloosaa telojen välissä. Veden poistoa seuraa selluloosan repiminen tai murentaminen ja hapettava depolymerointi, jolla säädetään haluttu polymerointiaste. Selluloosasta valmistetaan selluloosaksantaattia rikkihiilen (CS_2) avulla 20-50 °C lämpötilassa. Selluloosaksantaatti liuotetaan laimeaan natriumhydroksidiliuokseen viskoosin tuottamiseksi. (Wilkes 2001, Alén 2011) Viskoosiliuos suodatetaan ja siitä poistetaan ilma. Viskoosi syötetään kehrusuuttimien läpi 40 °C happokylpyyn, joka sisältää rikkihappoa ja natriumsulfaattia (Na_2SO_4). Lopuksi hienot raionsäikeet käsitellään mekaanisesti ja pestään epäpuhtauksien poistamiseksi. (Alén 2011)

4. VENTTIILIEN VALINTA JA MITOITUS

Venttiilin valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat virtausaineen ominaisuudet ja prosessin olosuhteet (Toukonummi 1983, Kirmanen et al. 2011). Venttiilin mekaaninen valinta sisältää sopivan venttiilityypin, materiaalien ja paineluokan valinnan. Valinnassa on huomioitava myös esimerkiksi paikalliset lait ja säädökset. Venttiilin mekaanisen valinnan jälkeen venttiili on mitoittettava prosessiin sopivaksi. (Kirmanen et al. 2011) Venttiilit voidaan jakaa sulk- ja säätöventtiileihin, joista tähän kappaleeseen on valittu säätötar-koitukseen soveltuvat venttiilit (Polón 1983). Tässä kappaleessa käydään läpi eri säätö-venttiilityyppien rakenteet, venttiileissä käytettyjen materiaalien ominaisuuksia ja venttiilin mitoituksen perusteet.

4.1 Säätöventtiilit

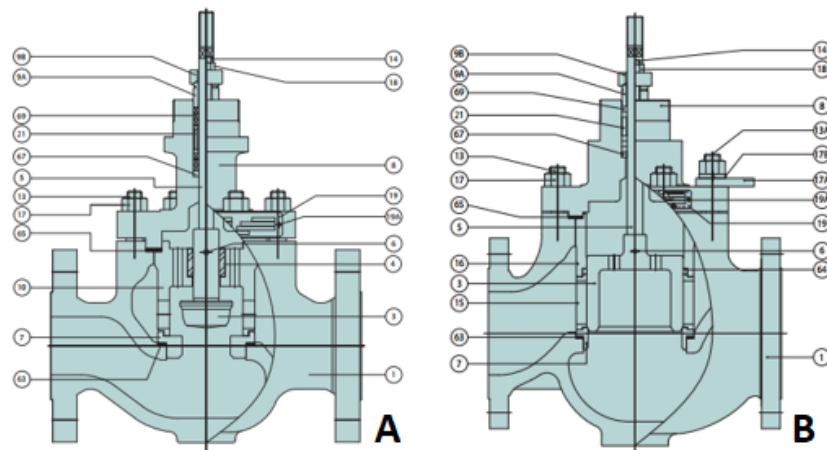
Venttiilin perusrakenteeseen kuuluu pesä, jossa sijaitsee sulkuelin, jonka liikkeillä säädellään virtausta. Venttiilin pesää ympäröi runko, jonka pintaa vasten sulkuelin liikkue- saan painautuu. Istukan ja sulkuelimen välissä voi olla tiiviste. Rungon osaa, jota kohti sulkuelin painautuu, kutsutaan istukaksi. Säätöventtiilien rakenteet voidaan jakaa kahteen ryhmään sulkuelimen toiminnan mukaan. Suoraan liikkuvalla sulkuelimellä varustettuja eli aksiaaliliikkeen venttiilejä ovat istukka-, kalvo-, levyluisti ja kiilaluistiventtiilit. Kään- tyvällä sulkuelimellä varustettuja eli neljänneskierros venttiilejä ovat pallo-, segmentti-, läppä-, ja tulppaventtiilit. (Norokivi 1983, Nesbitt 2007) Edellä mainituista venttiileistä istukka-, pallo-, segmentti ja läppäventtiilin rakenteet ja toiminta käydään läpi, koska ky- seiset venttiilit kuuluvat Metson venttiilivalikoimaan.

Säätöventtiilit toimivat yhdessä toimilaitteen ja mahdollisesti asennoittimen kanssa (Norokivi 1983). Toimilaite muuttaa säätimeen syötetyn ohjaussignaalin vastaavaksi venttiilin sulkuelimen liikkeeksi joko lineaarisesti tai kiertoliikkeellä. Toimilaite voi olla pneumaattinen, sähkökäyttöinen tai sähköhydraulinen. (Norokivi 1983, Nesbitt 2007) Pneumaattiset toimilaitteet toimivat paineilmalla ja ovat edullisimpia (Nesbitt 2007). Pneumaattiset toimilaitteet voidaan jakaa edelleen kalvo- ja sylinteritoimilaitteisiin. Kal- votoimilaitteet muodostuvat ilmatiiivistiä kammiosta, jossa liikkuva kumikalvo liikkuu ylös tai alas paineen avulla liikuttaen joustaa. Sylinteritoimilaitteissa on mäntä, jota ajetaan ylös tai alas paineilman avulla, ja toimilaitetta voidaan käyttää korkeammilla paineilla. (Norokivi 1983, Nesbitt 2007) Asennoittimen avulla pneumaattiset toimilaitteet saadaan asennoittumaan haluttuun asentoon tarkasti ja nopeasti. Asennoittimeen kuuluu vertai- luelin ja vahvistin. (Norokivi 1983) Sähkökäyttöisillä toimilaitteilla saavutetaan paras tarkkuus ja ne muodostuvat sähkömoottorista, vaihteistosta, rajakytkimestä ja asentoan- turista, joka ilmaisee venttiilin asennon (Nesbitt 2007). Toimilaite mitoitetään suurimman

vaaditun momentin perusteella, jonka venttiilin yli tapahtuva paine-ero aiheuttaa. Mitoitukseen voidaan käyttää venttiilivalmistajien laatimia taulukoita tai käyrästöjä. (Norokivi 1983, Nesbitt 2007)

4.1.1 Aksiaaliliikkeen venttiilit

Istukkaventtiilissä sulkuelin on lautanen, jonka liike on lineaarinen. Kiinni asennossa istukka painautuu venttiilin pesän tiivistepintaa vasten. Istukkaventtiilissä virtaus joutuu tekemään s-mutkan kulkiessa venttiilin läpi. (Polón 1983) Istukkaventtiilissä on yleensä pneumaattinen toimilaite, joka ilmanpaineella avaa venttiilin ja ilmanpaineen laskiessa jousi sulkee venttiilin (Nesbitt 2007). Istukkaventtiilistä kehitetyt muunnelmallat ovat cage-tyyppinen ja moniporttinen istukkaventtiili (Polón 1983, Nesbitt 2007). Kuvassa 22 on esitetty istukkaventtiilin perusrakenne ja cage-tyypin istukkaventtiili. Cage-tyypin tarkoituksena on tasata istukan yli syntyvää paine-eroa johtamalla tulopaine myös istukan yläpuolelle (Polón 1983). Cage-tyypissä sulkuelintä ympäröi sylinteri, joka vakauttaa sulkuelimen vähentäen melua. Sulkuelintä ympäröivästä sylinteristä on erilaisia variaatioita, joilla saadaan vähennettyä melua ja kavitaatiota. (Polón 1983, Nesbitt 2007) Moniporttista istukkaventtiiliä käytetään virtausten sekoitukseen tai ohjaamiseen. (Nesbitt 2007)



A. Perusrakenne B. Cage-rakenne

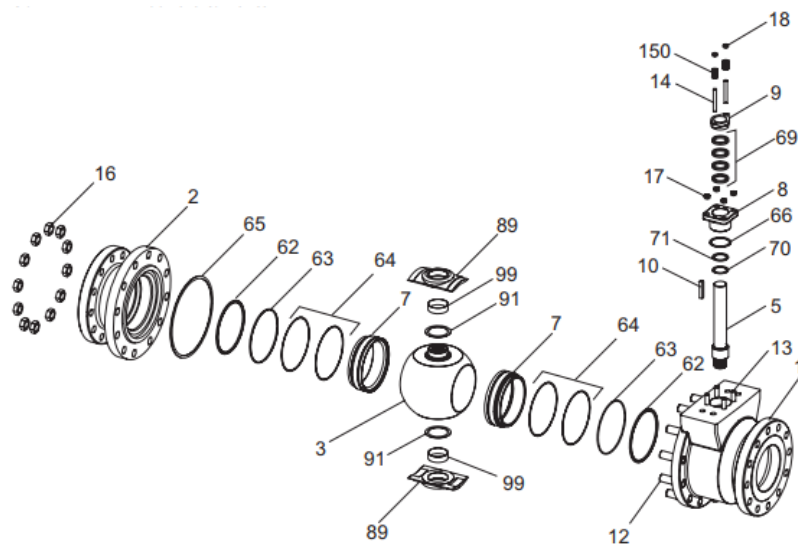
Kuva 22 Istukkaventtiiliin leikkauskuva (Metso Corporation 2017)

Istukkaventtiili soveltuu lähinnä säätötarkoitukseen johtuen venttiilirakenteen melko suuresta virtausvastuksesta. Istukan ja pesän tiivistyspintojen materiaaleja voidaan vaihdella riippuen eri käyttösovellusten vaatimuksista. Venttiiliä suljettaessa mahdolliset epäpuhtaudet voivat jäädä tiivistyspintojen väliin, mistä johtuen istukkaventtiilit soveltuvat parhaiten puhtaille väliaineille. (Polón 1983)

4.1.2 Neljänneskierros venttiilit

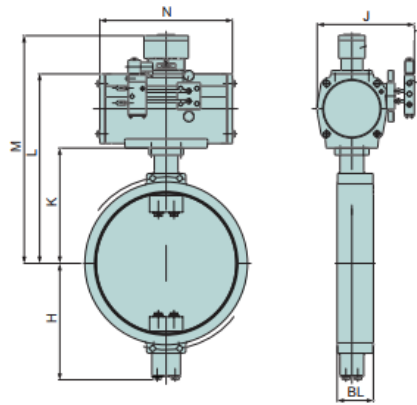
Istukkaventtiiliin verrattuna kääntyvällä sulkuelimellä varustettujen venttiilien karaan ja toimilaitteisiin kohdistuu vähemmän kuormitusta. Neljänneskierros venttiilit ovat myös kevyempiä säästäten materiaalikustannuksia. Neljänneskierros venttiileissä virtaus on esteetöntä, mikä johtaa korkeisiin virtausnopeuksiin. Korkeat virtausnopeudet voivat aiheuttaa melua ja venttiilin kulumista. (Nesbitt 2007)

Palloventtiilissä sulkuelin on pallo, jonka läpi kulkee pyöreä virtauskanava (Polón 1983, Nesbitt 2007). Venttiilin sulkeutuessa pallo kääntyy neljänneskierroksen. Sulkuelimen muodosta johtuen pesän tiivisteet tai tiivistyspinnat ovat pyörähdyskappaleita. Palloventtiilit ovat täysin symmetrisiä, joten ne voidaan yleensä asentaa putkistoon kumpaan suuntaan tahansa. Palloventtiileitä valmistetaan sekä täysiaukkoisina että supistettuina. Täysiaukkoisen palloventtiilin virtausvastus avattuna vastaa samanpituisen putkiston vastusta. Palloventtiilissä pallo voi painautua jättöpuolen tiivistettä vasten tai olla laakeroitu, kuten kuvassa 23, jolloin tulopuolen tiiviste painautuu palloa vasten. Laakeroidussa venttiilissä momentin tarve on pienempi. Palloventtiilit soveltuvat hyvin myös epäpuhtaille väliaineille, koska sulkuelin on tiivistettä vasten, mikä estää epäpuhtauksien väliinmenon. Lisäksi venttiilin ollessa auki tiivistyspinnat ovat suojassa virtaukselta. Palloventtiili soveltuu sekä säätö- että sulkuventtiiliksi. Segmenttiventtiilit on kehitetty palloventtiileistä jättämällä osa pallopinnasta pois. Segmenttiventtiileillä on vain yksi kuristuskohta. Venttiiliä voidaan muotoilla siten, että virtausaukko on v-muotoinen tai muistuttaa kuun sirppiä. (Polón 1983)



Kuva 23 Laakeroitu palloventtiili (Metso Corporation 2017)

Läppäventtiilissä sulkuelin on läppä, joka kääntyy neljänneskierroksen. Venttiilin auki asennossa läppä jää virtauksen suuntaisesti poikittain virtausaukkoon (Polón 1983). Läppäventtiilin rakenne on esitetty kuvassa 24. Läppäventtiili soveltuu sekä säätö- että sulkuventtiiliksi (Polón 1983, Nesbitt 2007). Sulkutarkoitukseen käytettävässä läppäventtiilissä tiiviste on sijoitettu joko pesään tai läppään. Jos läppäventtiili on tarkoitettu vain säätötarkoitukseen, venttiili voi olla myös ilman tiivistettä. Tiivisteillä varustetulla läppäventtiilillä on hyvä tiiveys ja se soveltuu myös epäpuhtaille väliaineille. (Polón 1983) Läppäventtiili soveltuu väliaineille, joilla on korkea viskositeetti tai joilla on taipumusta sakeutua (Toukonummi 1983). Rakenteensa ansiosta läppäventtiilit soveltuvat erityisesti korkeisiin lämpötiloihin (Nesbitt 2007).



Kuva 24 Läppäventtiili (Metso Corporation 2017)

4.2 Venttiileissä käytetyt materiaalit

Venttiilirungon materiaalivalinta perustuu yleensä vaatimuksiin paineelle, lämpötilalle, korroosion ja hankauksen kestävyydelle sekä valmistusmenetelmälle (Nesbitt 2007). Suurin sallittu käyttöpaine venttiileille ilmaistaan standardisoidun nimellispaineen (DN) mukaan, joka tarkoittaa suurinta sallittua painetta huoneen lämpötilassa baareina. Nimellispaine laskee lämpötilan noustessa tai laskiessa ja paineen pudotus suhteessa lämpötilaan riippuu suuresti venttiilin rakennemateriaaleista. Materiaalien lujuus laskee lämpötilan noustessa ja alhaiset lämpötilat haurastuttavat materiaaleja. Usein venttiilin käyttölämpötilalle asettaa rajan muu kuin metallinen komponentti. (Toukonummi 1983)

Korroosio on virtausaineen kemiallisista vaikutuksista vakavin (Toukonummi 1983). Korroosiomuodot voidaan jakaa kahdeksaan eri tyyppiin. Tasaista korroosiota, joka etenee lähes tasaisesti joka paikasta, voi esiintyä useissa happoliuoksissa sekä hiilidioksidipitoisessa vedessä. (Lindberg 1984) Galvaanisen korroosion aiheuttaa vesiliuoksessa kontaktissa keskenään olevan kahden erilaisen metallin välillä vallitseva potentiaaliero, joka aiheuttaa negatiivisemmän potentiaalın omaavan metallin kiihtyvän syöpymisen (Toukonummi 1983, Lindberg 1984). Rakokorroosio aiheutuu kapeassa raossa vallitsevasta hapenpuutteesta ja se on tyypillinen voimakkaasti passivoituville metalleille kuten ruostumattomille teräksille ja alumiinille. Valikoivassa liukenemisessä kiinteästä metalliseoksesta poistuu korroosioprosessin vuoksi vain yhtä komponenttia. Eroosiokorroosion aiheuttaa virtausnopeuden kasvu, mikä aiheuttaa pyörteitä veteen. Korroosioväsyminen tarkoittaa metallin murtumista syövyttävissä olosuhteissa esimerkiksi värinästä tai lämpötilan vaihtelusta aiheutuvan vaihtojännityksen takia. Edellä mainittujen korroosiomuotojen lisäksi passivoituvilla metalleilla voi esiintyä pistekorroosiota ja ruostumattomilla teräksillä kohonneissa lämpötiloissa raerajakorroosiota. (Lindberg 1984)

4.2.1 Metalliset materiaalit

Suurin osa prosessiteollisuuden nesteistä ei aseta merkittäviä vaatimuksia paineelle, lämpötilalle ja korroosiolle, mistä johtuen käytetyimmät venttiilimateriaalit ovat hiiliteräs ja valurauta. Metallisten venttiilirunkojen korroosion vastustusta voidaan lisätä pinnoittamalla runko epämetallisilla yhdisteillä ja materiaaleilla. (Nesbitt 2007) Pinnoitteen tehtävänä on metallipinnan eristäminen syövyttävästä väliaineesta (Lindberg 1984). Pinnoitteiden käytössä on huomioitava käytetyn yhdisteen tai materiaalin läpäisevyys, vaikutukset metallirungolle, irronneen pinnoitteen vaikutukset venttiilin jälkeiselle systeemille ja kitkasyöpyminen, joka tarkoittaa venttiilin osien hankaamista pinnoitetta vasten. (Nesbitt 2007) Venttiilin pinnoittamiseen käytettäviä yhdisteitä ja materiaaleja käydään läpi alaosikossa 4.2.2.

Hiiliteräksiä on saatavilla erilaisilla kemiallisilla koostumuksilla, mikä mahdollistaa tiettyjen mekaanisten ominaisuuksien valitsemisen materiaalille. Hiiliteräs soveltuu syövyttämättömille puhtaille nesteille ja kaasuille. (Nesbitt 2007) Teräkseen voidaan sekoittaa

pieniä määriä nikkeliä ja kromia (Cr) parantamaan materiaalin lämmönkestävyyttä ja korroosionkestävyyttä (Hodge 1984, Nesbitt 2007). Nikkelin ja kromin lujuus kasvaa, kun niitä käytetään yhdessä molybdeenin (Mo) kanssa. Nikkeli soveltuu kohteisiin, joissa pyritään säilyttämään tuotteen kuten synteettisten kuitujen puhtaus. Nikkeli-molybdeeniseoksella on erinomainen resistanssi puhtaalle rikkihapolle ja orgaanisille hapoille. (Hodge 1984)

Ruostumaton teräs soveltuu hapettaville ja syövyttävälle nesteille. Se soveltuu jopa 800 °C lämpötilalle (Nesbitt 2007). Ruostumattomat teräkset voidaan luokitella mikrorakenteensa perusteella neljään ryhmään. Austeniittiset teräkset voidaan luokitella kemiallisen koostumuksen perusteella niukkahiilisiin, molybdeeniseosteisiin ja typpiseosteisiin teräksiin. Molybdeeniseosteiset teräkset kestävät pistekorroosiota ja typpiseosteiset teräkset ovat lujia. Molybdeenipitoisuuden kasvaessa teräksen piste- ja rakokorroosionkestävyys paranee. Ferriittisausteniittiset eli duplex-teräksiä käytetään kohteissa, joissa vaaditaan hyviä mekaanisia ominaisuuksia sekä korroosionkestävyyttä. Pitkäaikainen käyttö yli 300 °C lämpötilassa haurastuttaa teräksen. Duplex-teräkset soveltuvat kemiantaollisuuden venttiileille. Ferriittisissä teräksissä esiintyy haurausilmiöitä, jotka aiheuttavat ongelmia sekä terästen valmistuksessa että käytössä ja käyttäjän kannalta vaikein ongelma on huono hitsattavuus. Martensiittisten terästen hiilipitoisuudet ovat suurempia kuin ferriittisissä laaduissa ja teräkseen on lisätty nikkeliä sitkeyden parantamiseksi. Martensiittisiä teräksiä on käytetty höyryputkistoissa. (Suutala 1984)

Valurauta on melko edullinen materiaali, josta on saatavilla eri laatuja. Valuraudasta valmistettuja venttiileitä käytetään vedelle, kaasuille ja muille ei-syövyttävälle nesteille. (Nesbitt 2007) Valurautaventtiili voidaan pinnoittaa, jotta se soveltuu myös syövyttävälle nesteille, mutta pinnoitteiden lämmönkesto on melko alhainen. Pinnoitemateriaaleja ovat epoksit, kumit ja erilaiset muoviatteet, joita käydään läpi alaotsikossa 4.2.2. (Toukonummi 1983) Valuteräs on suosituin venttiilirungon materiaali ja sen hinta on noin nelinkertainen verrattuna valurautaan. Valuterästä käytetään ilmalle, kylläiselle ja tulistetulle höyrylle sekä ei-syövyttävälle nesteille ja kaasuille. Korkein suositeltu lämpötila valuteräkselle on 426 °C. (Nesbitt 2007)

Titaanilla on erinomainen korroosionsietokyky useimmissa hapettavissa, neutraaleissa ja miedosti pelkistävässä olosuhteissa. Titaanin pinnalle muodostuu oksidikerros, joka suojaa metallia noin 300 °C lämpötilaan asti. Titaania käytetään sellutehtaissa johtuen sen vastustuskyvystä lipeälle. Titaani ei kestä rikkihappoa yli 20 % väkevyyksissä erityisesti korkeammassa lämpötiloissa. Terästuotteisiin verrattuna titaanilaitteiden valmistus on huomattavasti vaativampaa ja kalliimpaa. (Rönköharju 1984)

4.2.2 Epämetalliset materiaalit

Epämetalliset materiaalit ovat yleensä heikompia verrattuna metallisiin materiaaleihin, ja niiden toimintalämpötila on melko rajoitettu. Epämetallisia materiaaleja käytetään yleensä venttiilirungon sisäisiin osiin. Istukkaan käytetään pehmeitä epämetallisia materiaaleja, kun venttiilistä halutaan vuotamaton. (Nesbitt 2007) Suositusten epämetallisten venttiilimateriaalien käyttölämpötilat on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1 Suositusten epämetallisten venttiilimateriaalien käyttölämpötiloja perustuen lähteeseen (Nesbitt 2007)

Materiaali	Käyttölämpötilaväli (°C)
Boorisilikaattilasi	-10...175
Butyylikumi	-10...120
Eboniitti (kovakumi)	-10...85
Eteeniklooritrifluorieteeni (Halar)	-10...120
Etyleenitetrafluorietyleeni	-10...150
Fluorattu etyleenipropyleni	150
Grafiitti	170
Pehmeä kumi	-10...85
Perfluorialkoksi	-10...175
Polypropeeni	-10...95
Polyvinyylideeni	-10...140
Polyvinyylideenifluoridi	-40...110/130
Teflon	-45...175
Ultrasuurimolekyylinen polyeteeni	93

Kumien kohdalla on huomioitava käyttölämpötila-alue, kemiallinen vaikutus, kulutusolosuhteet, turpoaminen, kumin läpäisevyys ja ainesosien uuttautuminen. Luonnonkumi on kulutusta kestävä ja sillä on myös hyvä happojen kestävyys. Luonnonkumi ei sovellu liuottimille tai öljyille johtuen materiaalin turpoamisesta. Eteenipropeenikumilla on hyvä kestävyys happojen ja emästen suhteen, mutta materiaali ei kestä öljyä. Butyylikumin erikoisominaisuutena on kaasutiiveys ja materiaali kestää hyvin happoja. Hypalonkumi kestää hyvin happoja ja öljyjen vaikutusta sekä lämpöä. (Ruhanen 1984)

Polytetrafluorieteeni eli teflon on yleinen tiivistemateriaali erityisesti palloventtiileissä (Toukonummi 1983). Teflonilla on muihin muoveihin verrattuna paras kemiallinen kestävyys ja sitä käytetään voimakkaasti syövyttävien kemikaalien tapauksessa. Teflon pinnoitteella saadaan metalleille hyvä korroosiosuoja. (Erä 1984) Puhtaasta teflonista valmistettuja tiivisteitä ei voida käyttää yli 200 °C lämpötiloissa, mutta lämpötilaa tai painetta voidaan nostaa hieman lisäämällä tefloniin täyteainetta, kuten lasikuitua tai grafiittia. Teflon kestää useimpia kemikaaleja. (Toukonummi 1983)

Grafiitti, lasi ja keramiikka ovat yleisesti kemian teollisuudessa käytettyjä materiaaleja, koska niille on luonteenomaista hyvä korroosionkestävyys. Kyseisiä materiaaleja käytetään palloventtiileissä. Käyttösovelluksia varten grafiitti yleensä impregnoidaan eli sen huokoset tukitaan käyttämällä esimerkiksi fenoli-, epoksi- ja furaanipohjaisia hartseja. Impregnoidulla grafiitilla on erinomainen korroosionkesto ja se sietää paremmin häiriötekijöitä, jotka metallien tapauksessa häiritsevät korroosionkestoon perustuvan oksidikalvon muodostumista. Impregnoitu grafiitti ei kestä typpihappoa yli 20 % pitoisuudessa ja rikkihappoa yli 96 % pitoisuudessa sekä bromia, fluoria, jodia tai voimakkaita hapettimia. Korkeimpana suunnittelupaineena voidaan pitää 5-6 baaria ja lämpötilana noin 170 °C. Prosessiteollisuuden laitemateriaaleissa käytetty lasi on yleensä boorisilikaattilasina, joka on kemiallisesti inertti lähes kaikille kemikaaleille lukuun ottamatta fluorivetyä, fosforihappoa sekä alkalisia liuoksia korkeissa lämpötiloissa. Teräsventtiilit voidaan pinnoittaa lasilla, jolloin venttiilille saadaan teräksen lujuus ja lasin kemiallinen kestävyys. Lasitteet kestävät hyvin noin 150-200 °C lämpötilaan asti epäorgaanisten happojen ja neutraalien suolojen vesiliuoksia. Teflonilla vuoratuissa linjoissa, joissa väliaineena kulkee väkeviä happoja yli 150 °C lämpötilassa, voi liuennut fluori aiheuttaa korroosiota lasitteelle. (Rantala 1984)

4.3 Putkiston virtausteknilliset perusteet

Tässä kappaleessa käydään läpi putkistovirtausta hallitsevia yhtälöitä, joita tarvitaan venttiilien mitoitus varten. Putkistovirtauksen ja venttiilien mitoituksen kohdalla keskitytään vain suoran putken tapaukseen. Venttiilien mitoituksessa käydään läpi koonpuristumattomien väliaineiden ja kokoonpuristuvien väliaineiden tapaukset.

4.3.1 Virtaus putkistossa

Putkistovirtauksessa virtaavan aineen keskimääräistä etenemisnopeutta kutsutaan virtausnopeudeksi, joka voidaan esittää muodossa

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho A} \text{ [m/s]}, \quad (1)$$

jossa \dot{m} on väliaineen massavirta [kg/h], ρ on väliaineen ominaistiheys [kg/m³] ja A on putkiston poikkipinta-ala [m²]. Nesteille ominaistiheys on vakio, mutta kaasujen kohdalla ominaistiheys riippuu paineesta ja lämpötilasta. Kaasujen ominaistiheyden laskemiseen voidaan käyttää ideaalikaasun kaavaa

$$\rho = \frac{pM}{RT}, \quad (2)$$

jossa p on paine [barA], M on kaasun moolimassa [g/mol], T on absoluuttinen lämpötila [K] ja R on yleinen kaasuvakio [8,31 $\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$].

Säätöventtiilien läpi tapahtuva virtaus on yleensä turbulenttia, mutta laminaaria virtausta esiintyy erittäin viskoosisilla nesteillä ja alhaisilla virtausnopeuksilla (Kirmanen et al. 2011). Virtauksen muuttuminen laminaarista turbulentiksi voidaan määrittää Reynoldsin luvun avulla, joka voidaan ilmaista muodossa

$$Re = \frac{vD}{\nu}, \quad (3)$$

jossa D on putken halkaisija [mm], ja ν on kinemaattinen viskositeetti [cSt]. Reynoldsin luvun kriittinen arvo, jolloin laminaari virtaus muuttuu turbulentiksi, on noin 3000 suorassa putkessa. Putkivirtauksen nopeusjakaumaan vaikuttaa putken karheus, turbulenssin määrä ja putken poikkipinta-alan vaihtelu. (Kirmanen et al. 2011)

4.3.2 Paine ja painehäviö

Kuristuselimen läpi tapahtuvan virtauksen ymmärtämistä varten tarvitaan jatkuvuusyhtälö ja Bernoullin yhtälö (Kirmanen et al. 2011). Kokoonpuristumattomille nesteille jatkuvuusyhtälö voidaan esittää muodossa

$$v_1 \cdot A_1 = v_2 \cdot A_2, \quad (4)$$

jossa alaindeksi 1 kuvaa virtausta ennen venttiiliä ja alaindeksi 2 kuvaa venttiilin jälkeistä virtausta. Yhtälöllä (4) todetaan massavirran säilyvän muuttumattomana venttiilin yli.

Bernoullin yhtälöä varten tarvitaan staattinen, hydrostaattinen ja dynaaminen paine sekä venttiilin yli tapahtuva painehäviö. Staattinen paine, joka on nesteelle yhtä suuri kaikkiin suuntiin, määritellään $p = F/A$, jossa F on pinta-alaan A kohdistuva voima [N]. Hydrostaattisen paineen aiheuttaa painovoima ja siihen vaikuttaa nesteen tiheys sekä korkeus. Hydrostaattinen paine voidaan olettaa vakioksi virtauksessa venttiilin läpi (Kirmanen et al. 2011). Dynaaminen paine määritellään $p = \frac{1}{2}\rho v^2$. Kitkattomassa virtauksessa ei tapahdu painehäviöitä, mutta todellisessa putkistossa esiintyy aina kitkaa (Uomala 1983). Suorassa putkessa painehäviöt johtuvat putken seinämien karheudesta (Kirmanen et al. 2011). Putkistossa virtaussuuntaan kuljettaessa kokonaispaine laskee, joka voidaan ilmaista painehäviöllä. Painehäviö voidaan ilmaista muodossa

$$\Delta p_h = \frac{1}{2} \cdot \xi \cdot \rho \cdot \frac{L}{D} \cdot v^2 \text{ [bar]}, \quad (5)$$

jossa ξ on putken kitkakerroin ja L on putken pituus [mm]. Venttiilin yli tapahtuva painehäviö saadaan laskettua kaavalla (5), kun putken kitkakertoimen ξ sijasta käytetään venttiilin paikallisvastusta ja putken halkaisija sijaan käytetään venttiilin halkaisijaa d [mm]. Normaaaleissa virtausolosuhteissa venttiili aiheuttaa noin kolmanneksen putkiston painehäviöstä (Kirmanen et al. 2011).

Bernoullin yhtälöön sijoitetaan staattinen, hydrostaattinen ja dynaaminen paine sekä yhtälön oikealle puolelle kaava (5). Bernoullin yhtälö voidaan esittää muodossa

$$\frac{1}{2} \cdot \rho_1 \cdot v_1^2 + \rho_1 \cdot g \cdot H_1 + p_1 = \frac{1}{2} \cdot \rho_2 \cdot v_2^2 + \rho_2 \cdot g \cdot H_2 + p_2 + \Delta p_h, \quad (6)$$

jossa H on suhteellinen korkeus [m] ja g gravitaatiovakio [9,81 m/s²]. Yhtälön (6) alaindeksi 1 viittaa venttiilin tulopuoleen ja alaindeksi 2 venttiilin jättöpuoleen.

Putkistoon asennetun venttiilin paine-ero ei pysy vakiona venttiilin yli ja vaihtelee virtausmäärän mukaan. Virtauksen nopeus kasvaa voimakkaasti ja paine vastaavasti laskee, kun virtausta kuristetaan. Painetaso on alhaisin hieman kuristuskohdan jälkeen, jolloin virtauspoikkipinta-ala on pienin, ja tästä kohdasta käytetään nimitystä vena kontrakta. Paineen palautuminen lähtötasolle p_2 riippuu venttiilityypistä. (Norokivi 1983, Kirmanen et al. 2011) Paineen palautuminen voidaan ilmaista paineen palautumiskertoimella, joka voidaan esittää muodossa

$$F_L = \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{p_1 - p_{vc}}}, \quad (7)$$

jossa p_{vc} on paine [barA] kuristuskohdassa. Jos venttiilin paine kuristuskohdassa alittaa virtaavan nesteen höyrynpaineen kyseisessä lämpötilassa, neste alkaa höyrystyä ja tätä ilmiötä kutsutaan kavitaatioksi. (Norokivi 1983, Kirmanen et al. 2011)

4.4 Säätöventtiilin mitoitus

Säätöventtiilin mitoitusta varten on tiedettävä prosessiolosuhteista virtaavan aineen ominaisuudet, virtausmäärä, tulolämpötila, tulopaine, paine-ero venttiilin yli, putken nimeliskoko ja toimilaitteen mitoitusta varten maksimi sulkupaine-ero. Nesteille mitoitettaessa yksinkertaisinta on käyttää mitoitusnomogrammeja, joita venttiilivalmistajat laativat venttiileilleen, mutta tässä kappaleessa esitellään venttiilien mitoitusta varten tarvittavat yhtälöt nesteille ja kaasuille. Väliaineen virtaus venttiilin läpi noudattaa samoja massan ja energian lakeja, kuin virtaus putkistossa yleensä. (Norokivi 1983)

Säätöventtiilin optimaalisen koon ja tyyppin valinta alkaa venttiilin ominaiskäyrästä, jolla tarkoitetaan venttiilityypille luontaista käyrää, jota on mahdollista muuntaa erilaisten säätövaatimusten mukaan (Norokivi 1983, Kirmanen et al. 2011). Tästä johtuen kaikki säätöventtiilityypit on testattava laboratoriossa, jotta niiden tarkat ominaiskäyrät saadaan määritettyä (Kirmanen et al. 2011). Ominaiskäyrä ilmaisee virtauksen vaihtelun sulkuelimen liikkeen suhteen paine-eron säilyessä vakiona (Norokivi 1983). Venttiilin läpi tapahtuva virtausmäärä voidaan esittää yksinkertaistetussa muodossa

$$q = C_v \cdot \sqrt{\Delta p} \quad [\text{m}^3/\text{h}, \text{Nm}^3/\text{h}], \quad (8)$$

jossa C_V on venttiilin kapasiteettikerroin, jonka valmistaja määrittelee mittausten avulla, ja Δp on paine-ero venttiilin yli [bar] (Norokivi 1983). Venttiilin ominaiskäyrä voi olla lineaarinen, tasaprosenttinen tai pikasulkuominaiskäyrä. Lineaarinen ominaiskäyrä tarkoittaa, että venttiilin sulkuelimen liike on suoraan verrannollinen virtauksen muutokseen. Tasaprosenttisen ominaiskäyrän tapauksessa saman suuruinen sulkuelimen liike aiheuttaa prosentuaalisesti saman suuruksen muutoksen virtaukseen. Pikasulkuominaiskäyrässä maksimivirtausmäärä saavutetaan erittäin pienellä sulkuelimen avauksella. (Norokivi 1983, Kirmanen et al. 2011) Sopivan kokoisen säätöventtiilin valinta on tärkeää, jotta saavutetaan korkea säätötarkkuus (Kirmanen et al. 2011).

Nesteiden ja kaasujen mitoitus varten tarvitaan väliaineen ominaistiheys, joka nesteille määritellään muodossa

$$G_f = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (9)$$

jossa ρ on nesteen tiheys ennen venttiiliä ja ρ_0 on veden tiheys vastaavissa olosuhteissa. Kaasuille ominaistiheys määritellään muodossa

$$G_g = \frac{\rho_g}{\rho_0} = \frac{M}{M_{air}}, \quad (10)$$

jossa ρ_g on kaasun tiheys standardiolosuhteissa, ρ_0 on ilman tiheys standardiolosuhteissa, M on kaasun moolimassa, ja M_{air} on ilman moolimassa [28,96 g/mol]. SI-järjestelmän standardiolosuhteet ovat 15,6 °C ja paine vastaa ilmanpainetta, joka on 1,013 baaria.

4.4.1 Kokoonpuristumattomat väliaineet

Kokoonpuristumattomien väliaineiden eli nesteiden virtaus säätöventtiilien läpi on määritetty hyvin kansainvälisten standardisoitujen mitoitusyhtälöiden mukaan (Kirmanen et al. 2011). Venttiilin mitoitusyhtälöä varten tarvitaan putken geometriakerroin F_P , joka saadaan laskemalla tai valmistajan laatimista taulukoista tai venttiilien nomogrammeista. (Norokivi 1983).

Putken geometriakerrointa varten tarvitaan tulo- ja jättöpuolen vastuskertoimet, jotka voidaan esittää muodossa

$$K_1 = 0,5 \cdot \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right)^2 \right]^2, \quad (11)$$

$$K_2 = 1 \cdot \left[1 - \left(\frac{d}{D} \right)^2 \right]^2, \quad (12)$$

joissa d on venttiilin halkaisija ja D putken halkaisija. Tilanteessa, jossa tulo- ja lähtökartiot ovat yhtä suuret, ei tarvita Bernoullin kertoimia, mutta ne voidaan esittää muodossa

$$K_B = 1 - \left(\frac{d}{D}\right)^4, \quad (13)$$

jossa d on venttiilin ja D on putken tulopuolen halkaisija, kun halutaan määrittää K_{B1} , ja d on venttiilin ja D on putken jättöpuolen halkaisija, kun halutaan määrittää K_{B2} . Putken geometriakerroin voidaan esittää muodossa

$$F_P = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{1 + \frac{\Sigma K}{N_1} \cdot \left(\frac{C_V}{d^2}\right)^2}, \quad (14)$$

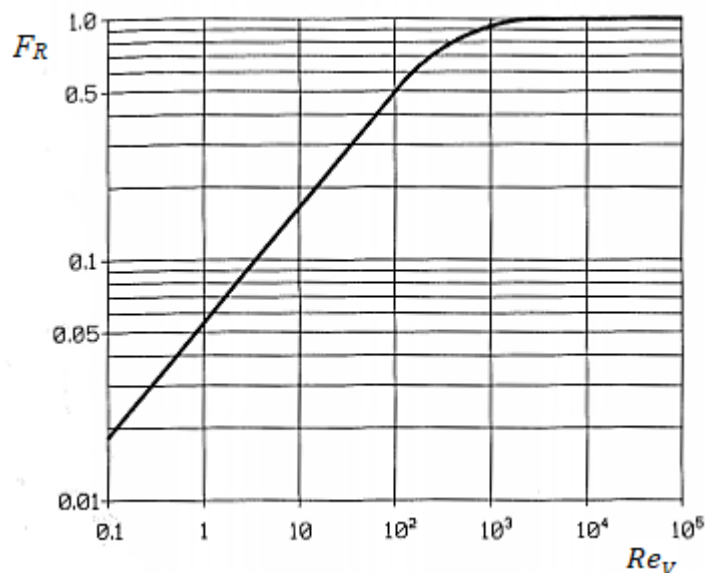
jossa N_1 on nomeerinen vakio 0,00214 [mm] ja ΣK on $K_1 + K_2 + K_{B1} - K_{B2}$.

Venttiilin mitoituksessa käytetään Reynoldsin luvun tekijää F_R , joka saa yleensä arvon 1 ja voidaan jättää huomioimatta, mutta laminaarin virtauksen tapauksessa Reynoldsin luvun tekijällä on merkitystä (Kirmanen et al. 2011). Reynoldsin luvun tekijä F_R saadaan kuvan 25 mukaisesta kuvaajasta venttiilin Reynoldsin luvun avulla, joka voidaan esittää muodossa

$$Re_V = \frac{N_2 \cdot F_d \cdot q}{v \cdot \sqrt{F_P \cdot F_L \cdot C_V}} \cdot \left[\frac{(F_P F_L C_V)^2}{N_1 \cdot d^4} + 1 \right]^{\frac{1}{4}}, \quad (15)$$

jossa F_d on venttiilin tyypistä riippuva vakio ja N_2 on nomeerinen vakio 76000 [m³/h], [mm], [cSt].

$F_d = 1$: pallo-, segmentti- ja yksi-istukkainen venttiili
 $= 0,7$: läppä- ja kaksi-istukkainen venttiili



Kuva 25 Kuvaaja Reynoldsin luvun tekijän F_R määrittämiseen

Venttiilin kapasiteettikerroin C_V kuvaa kaavan (8) mukaan virtausmäärän suhdetta paine-eron neliöjuureen lineaarisena funktiona tiettyyn pisteeseen asti, jossa virtaus ei enää kasva, vaikka paine-eroa kasvatetaan. Tässä pisteessä virtausta kutsutaan kriittiseksi ja se riippuu venttiilin paineen palautumiskertoimesta F_L ja vena kontraktan paineesta p_{vc} . Jos paine-ero venttiilin yli on suurempi kuin todellinen paine-ero Δp_T , käytetään mitoitus-essa todellista paine-eroa. Todellinen paine-ero voidaan esittää muodossa

$$\Delta p_T = \left(\frac{F_{LP}}{F_P} \right)^2 \cdot (p_1 - F_F \cdot p_V) \text{ [bar]}, \quad (16)$$

jossa p_V on nesteen höyrystymispaine tulolämpötilassa [barA] ja F_{LP} on yhdistetty paineen palautumis- ja putkigeometriakerroin.

Yhdistetty paineen palautumis- ja putkigeometriakerroin voidaan esittää muodossa

$$F_{LP} = \frac{F_L}{\sqrt{1 + \frac{F_L^2}{N_1} \left(\frac{C_V}{d^2} \right)^2 \cdot \sum K_i}}, \quad (17)$$

jossa $\sum K_i$ on tulokartion vaikutus $K_I + K_{BI}$.

Venttiilin läpi tapahtuvan nesteen tilavuusvirtaus voidaan ilmaista muodossa

$$q = N_3 \cdot F_P \cdot F_R \cdot C_V \cdot \sqrt{\frac{\Delta p}{G_f}}, \quad (18)$$

jossa N_3 on nomeerinen vakio 0,865 [m³/h], [barA].

4.4.2 Kokoonpuristuvat väliaineet

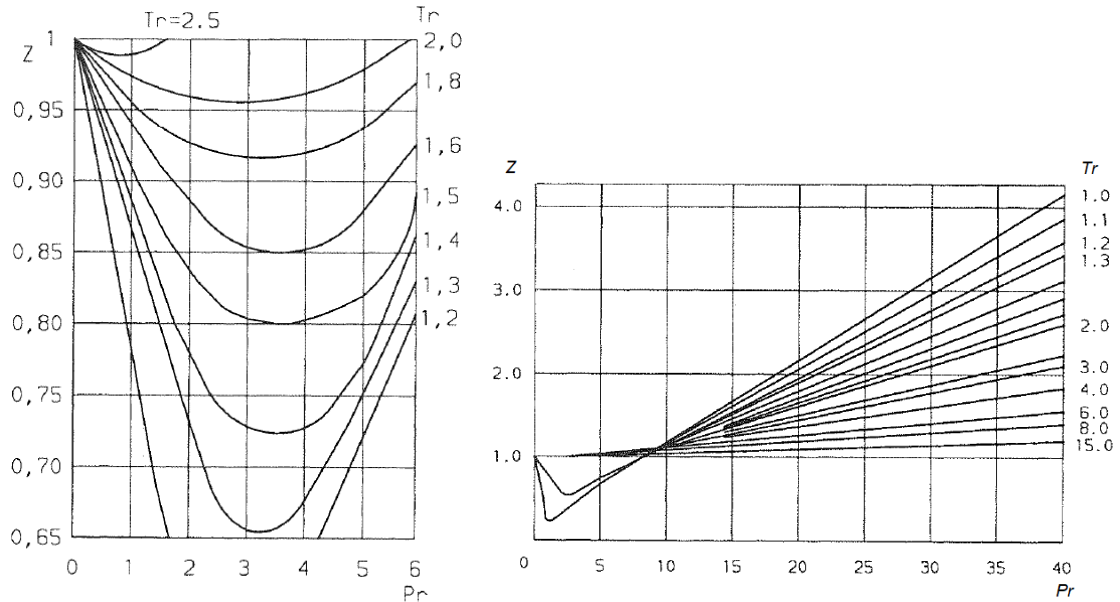
Tärkein ero neste- ja kaasuvirtauksen välillä on kokoonpuristuvuus. Kaasujen tilavuus laskee paineen kasvaessa. (Norokivi 1983, Kirmanen et al. 2011) Kaasuvirtaukselle käytetään pelkän painehäviön lisäksi paine-erosuhdetta x , joka on mitoituspaine-eron suhde tulopaineeseen $\Delta p/p_1$.

Kaasu- tai höyryvirtauksen mitoitus varten tarvitaan laajentumiskerroin Y , joka voidaan esittää muodossa

$$Y = 1 - \frac{x}{3 \cdot F_k \cdot x_T}, \quad (19)$$

jossa x_T on venttiilin paine-erosuhdekerroin, joka on annettu, ja F_k on ominaislämpösuhdekerroin $k/1,40$, jossa k on kaasun ominaislämpöjen suhde c_p/c_V . Jos $x \geq F_k \cdot x_T$, virtaus muuttuu kriittiseksi ja kaasujen mitoitusyhtälöissä laajentumiskerroin Y saa arvon 0,667 ja paine-erosuhde $x = F_k \cdot x_T$.

Todellisen kaasun tiheyden riippuvuus paineesta ja lämpötilasta otetaan huomioon kokoonpuristuvuuskertoimella Z , joka voidaan määrittää kuvan 26 mukaisista kuvaajista redusoidun paineen p_r ja redusoidun lämpötilan T_r funktiona. Redusoitu paine ja lämpötila voidaan esittää muodoissa $p_r = \frac{p_1}{p_c}$ ja $T_r = \frac{T_1}{T_c}$, joissa p_c on kaasun absoluuttinen kriittinen paine [barA], T_1 on kaasun tulolämpötila ja T_c on kaasun termodynaaminen kriittinen lämpötila [K].



Kuva 26 Kuvaajat puristuvuuskertoimen Z määrittämiseen

Jos venttiilin ja putken halkaisija ovat eri suuruiset, tarvitaan venttiilin paine-erosuhdekertoimen x_T sijaan paine-erosuhdekerroin venttiilikartioyhdistelmälle x_{TP} , joka voidaan esittää muodossa

$$x_{TP} = \frac{x_T}{F_P^2} \cdot \left[1 + \frac{x_T \cdot K_i}{N_4} \cdot \left(\frac{C_V}{d^2} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (20)$$

jossa N_4 on nomeerinen vakio.

Kaasu- tai höyryvirtaukselle voidaan laskea massa- tai tilavuusvirtaus riippuen saatavilla olevista lähtötiedoista. Massavirtauksen yhtälöt voidaan esittää muodoissa

$$q = N_5 \cdot F_P \cdot C_V \cdot p_1 \cdot Y \cdot \sqrt{\frac{x}{G_g \cdot T_1 \cdot Z}}, \quad (21)$$

$$q = N_6 \cdot F_P \cdot C_V \cdot p_1 \cdot Y \cdot \sqrt{\frac{x}{M \cdot T_1 \cdot Z}}, \quad (22)$$

joissa N_5 on nomeerinen vakio 417 ja N_6 on nomeerinen vakio 2250.

Tilavuusvirtauksen yhtälöt voidaan esittää muodoissa

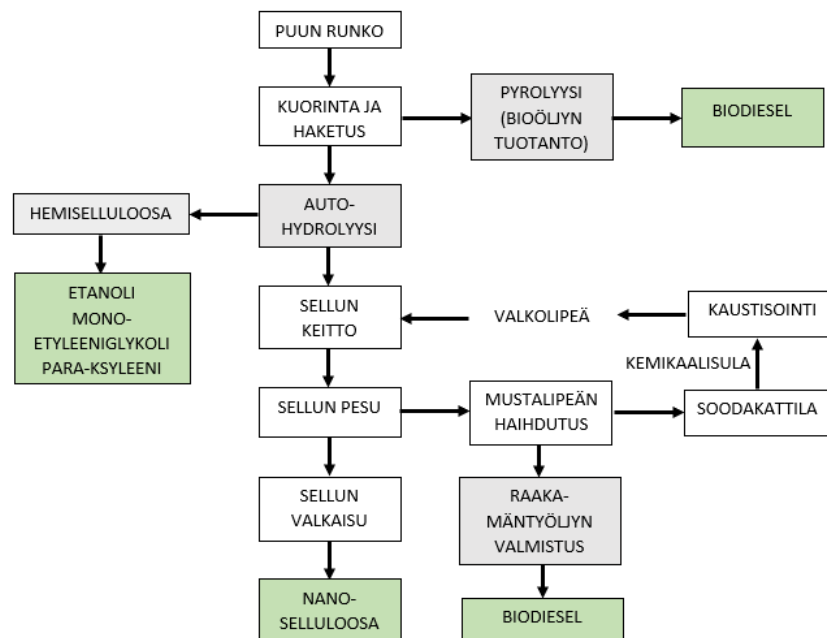
$$w = N_7 \cdot F_P \cdot C_V \cdot Y \cdot \sqrt{x \cdot p_1 \cdot \rho_1} \text{ [kg/h]}, \quad (23)$$

$$w = N_8 \cdot F_P \cdot C_V \cdot p_1 \cdot Y \cdot \sqrt{\frac{x \cdot M}{T_1 \cdot Z}}, \quad (24)$$

joissa N_7 on nomeerinen vakio 27,3 [kg/h], [bar], [kg/m³] ja N_8 on nomeerinen vakio 94,8.

5. TAPAUSSKOHTAINEN TARKASTELU VENTTIILIIEN SOVELTUVUUDESTA TIETYILLE BIOJALOSTUSPROSESSEILLE

Tässä kappaleessa käydään läpi valittujen biotuotteiden tuotantoprosessit tapauskohtaisesti saatavilla olevien tietojen perusteella. Tapauskohtaisessa tarkastelussa arvioidaan venttiilien valintaan liittyviä haasteita ja ratkaisuja sekä venttiilien mitoituksessa huomioon otettavia tekijöitä. Biotuotteiden valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat kaupallistumiseen liittyvät tekijät kuten tuotteen markkinakoko ja yritysten investoinnit. Valintaan on lisäksi vaikuttanut Metson kiinnostus tiettyjä tuotteita kohtaan. Prosessien kuvauksissa on keskitytty tuotteen valmistukseen, joten sivuprosesseja kuten vedyn tuotantoa tai happojen ja katalyyttien regenerointia ei tarkastella. Prosessien kuvaukset ja valitut olosuhteet perustuvat kirjallisuudessa esiintyviin tutkimuksiin ja patentteihin. Tapauskohtaiseen tarkasteluun on valittu liukosellun valmistus hemiselluloosan esierotuksella, liukosellun jalostus selluloosananofibrilleiksi ja -kiteiksi, etanolin, biopohjaisen monoetyleeniglykolin ja para-ksyleenin tuotanto hemiselluloosan sokereista sekä biodieselin tuotanto biopohjaisten öljyjen vetykäsittelyllä. Kuvassa 27 on esitetty valittujen tuotteiden integrointi olemassa olevaan sellutehtaaseen.



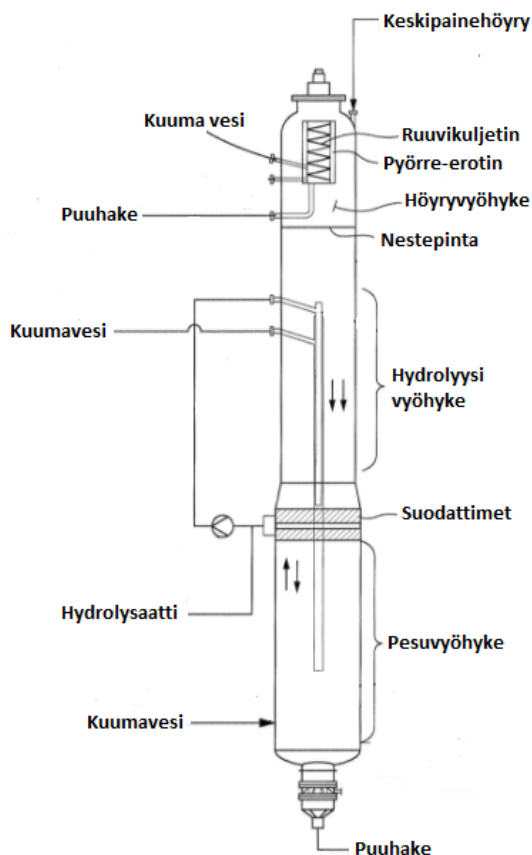
Kuva 27 Valittujen biotuotteiden integrointi sellutehtaaseen

Venttiilin materiaalivalintaan vaikuttaa käyttöpaine, väliaineen lämpötila, pH ja sakeus tai kiintoainepitoisuus. Venttiilin materiaalivalinnassa on huomioitava väliaineen kemi-

alliset vaikutukset, joista vakavin on korroosio. Lisäksi on huomioitava väliaineen vaikutukset materiaaleille, kuten kulutusolosuhteet, turpoaminen, materiaalin läpäisevyys ja materiaalin ainesosien uuttautuminen. Venttiilien mitoitus varten tarvittavat tiedot ovat valmistajan määrittelemä venttiilin kapasiteettikerroin, väliaineen ominaisuudet, virtausmäärä, virtauksen Reynoldsin-luvun arvo, tulolämpötila, tulopaine, paine-ero venttiilin yli ja putken nimelliskoko. Tapauskohtaiset venttiilivalinnat perustuvat Metson työntekijän ohjeistuksiin.

5.1 Liukosellun valmistus hemiselluloosan esierotuksella

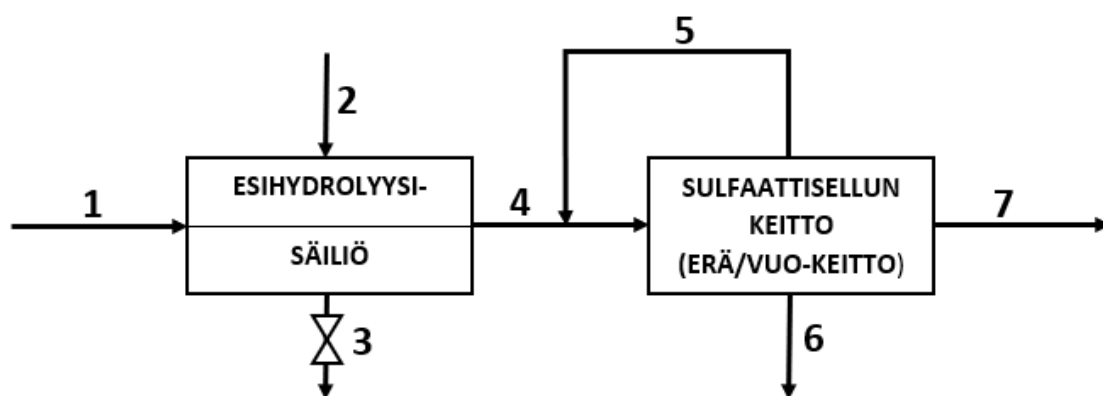
Sulfaattikeittoa edeltävään hemiselluloosan esierotukseen soveltuu alkaliesierotus natriumhydroksidilla tai autohydrolyysi. Alkaliesierotuksella ei ole vaikutusta sulfaattisellun keittovaiheeseen, mutta menetelmä vaikeuttaa esierotettujen sokerien talteenottoa sekä biologista konversiota. Autohydrolyysi ei vaadi ylimääräisten kemikaalien käyttöä ja soveltuu paremmin sokerien jatkojalostukseen, mutta vaikuttaa sellun vahvuuteen. (Helmerius et al. 2010) Sokerien jatkojalostuksen kannalta hemiselluloosan esierotusmenetelmäksi on valittu autohydrolyysi, jolle on myös kaupallisesti saatavilla kuvan 28 mukainen esihydrolyysisäiliö (ANDRITZ 2018).



Kuva 28 ANDRITZ-esihydrolyysisäiliön patenttipiirros perustuen lähteeseen (Leavitt et al. 2016)

5.1.1 Prosessikuvaus

Liukosellua valmistetaan sulfaattikeitolla, jota edeltää esihydrolyysisäiliössä tapahtuva autohydrolyysi, jossa hemiselluloosa erottuu puuhakkeesta kuuman veden avulla. Puuhake voidaan esilämmittää perinteisen sulfaattiprosessin tavoin höyryn avulla 90-95 °C lämpötilaan ennen esihydrolyysisäiliötä. Sulfaattikeittoa edeltävään esihydrolyysisäiliöön syötetään kuvan 29 mukaisesti puuhake (1) käyttäen esimerkiksi korkeapainesyötintä (15 bar). Säiliötä kuumennetaan keskipainehöyryllä (10-14 bar, 200°C) (2), jolla on neutraali pH, 130-175 °C lämpötilaan. (Gustafsson et al. 2011, Hamaguchi et al. 2013, Leavitt et al. 2016) Puuhakkeesta erottuu lämpötilan vaikutuksesta orgaanisia happoja, mikä käynnistää happohydrolyysin ja laskee säiliön pH:n arvoon 3,5-4. Säiliöön voidaan lisätä valkolipeää, jos pH laskee haluttua arvoa alemmaksi. Autohydrolyysissä pilkkoutunut ligniini aiheuttaa saostumia, joita voidaan vähentää esimerkiksi bisulfiittiyhdisteiden avulla (Hamaguchi et al. 2013, Leavitt et al. 2016). Autohydrolyysillä puun kuivamassasta liuenneiden kuiva-aineiden pitoisuus voi saavuttaa 19 % (175 °C, sokerivaahtera). Esihydrolyysisäiliöstä erotettava esihydrolyysiliuos (3) sisältää hemiselluloosan lisäksi etikkahappoa, ligniiniä ja aromaattisia yhdisteitä. Esihydrolyysiliuos voidaan erottaa ja ottaa talteen nanosuodatuskalvon avulla. (Liu et al. 2012) Esihydrolyysiliuoksen puhdistus ja jatkokäsittely riippuu halutusta lopputuotteesta (Hamaguchi 2013). Käsittely puuhake (4) siirretään sulfaattikeittimeen. Puuhakkeen pH voidaan nostaa ennen keittoa pesemällä puuhaketta autohydrolyysisäiliössä vedellä, jonka lämpötila on 10-40 °C autohydrolyysiä alempi, tai lisäämällä hakkeeseen valkolipeää (5) (Leavitt et al. 2016). Sulfaattikeitossa voi olla tarpeen käyttää normaalia sulfaattiprosessia korkeampaa lämpötilaa. Mustalipeä (6) siirretään haihduttamoon ja sellu (7) pestään ja valkaistaan.



Kuva 29 Sulfaattikeitto hemiselluloosan esierotuksella

Edellä kuvatussa prosessissa venttiilien osalta keskitytään esihydrolyysiliuosvirtaan, joka ei kuulu perinteiseen sulfaattisellun keittoprosessiin. Taulukkoon 2 on koottu kuvassa 29 esiintyvien virtausten ominaisuudet saatavilla olevien tietojen perusteella. Esihydrolyysisäiliöstä poistettavan esihydrolyysiliuksen ominaisuudet oletetaan vastaavan autohydrolyysin olosuhteita. Sulfaattikeittimeen syötettävän puusyötteen ominaisuudet voivat vaihdella riippuen autohydrolyysin jälkeisestä käsittelystä. Sulfaattikeiton jälkeiset virtaukset riippuvat käytetystä keittomenetelmästä.

Taulukko 2 Liukosellun valmistus hemiselluloosan esierotuksella: virtausten ominaisuudet

Virtaus	Väliaine	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	pH	Sakeus/ Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	Puuhake-vesi-seos	90-95	15	-	-
2	Höyry	200	10-14	7	-
3	Esihydrolyysiliuos	130-175	-	3,5-4	0-19 ^a
4	Puusyöte	90-175	-	-	-
5	Valkolipeä	80-100	-	14	-
6	Mustalipeä	165 ^b /170 ^c	-	-	-
7	Sellu	<100 ^c /165 ^b	-	-	8-15

^a Puun kuivapainosta ^b Eräkeitto ^c Vuokeitto

5.1.2 Venttiilien valintaan ja mitoittamiseen vaikuttavat tekijät

Venttiilityypin valintaan vaikuttaa esihydrolyysiliuksen kuiva-ainepitoisuus ja materiaalivalintaan esihydrolyysiliuksen alhainen pH. Pehmeät tiivisteet eivät sovellu väliaineille, jotka sisältävät epäpuhtauksia, joten metallitiivisteistä segmenttiventtiiliä käytetään säätötarkoitukseen ja palloventtiiliä sulkutarkoitukseen. Autohydrolyysissä käytetty lämpötila on maltillinen eikä aiheuta erityisiä vaatimuksia materiaalivalinnalle. Väliaineen alhaisen pH:n takia materiaalina voidaan käyttää haponkestävää terästä. (Kotiranta 2018)

Esihydrolyysiliuksen tapauksessa venttiilin mitoittamiseen voidaan käyttää alaotsikossa 4.4.1 esitettyä yhtälöä (18) kokoonpuristumattomille väliaineille. Mitoitusta varten tiedossa on väliaineen tulolämpötila. Tulopaineeseen voi vaikuttaa autohydrolyysisäiliössä käytetty paine. Virtauksen määrä ja laatu, sekä putken nimelliskoko ovat riippuvaisia käytännön toteutuksesta.

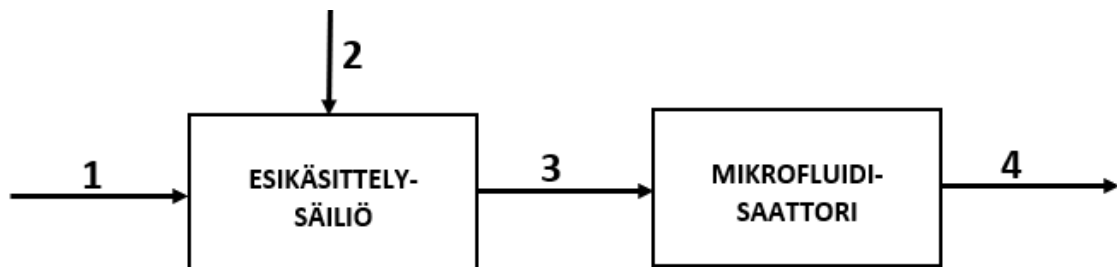
5.2 Liukosellun jalostus nanoselluloosaksi

Termi nanoselluloosa käsittää mikro- ja nanofibrilloidun selluloosan sekä selluloosananokiteet. Nanoselluloosan kaupallistuminen on vielä aikaisessa vaiheessa, mutta Suomessa metsäteollisuusyritys Stora Enso on tehnyt investointeja edistääkseen selluloosamikrofibrillien (MFC) kaupallista tuotantoa Imatran tehtaalla (Stora Enso Oyj 2017).

Liukosellusta voidaan valmistaa selluloosananokiteitä happohydrolyysillä ja selluloosamikro- ja nanofibrillejä selluloosakuitujen mekaanisella rasituksella. Selluloosamikro- ja nanofibrillien valmistuksen energiankulutusta voidaan vähentää liukosellun kemiallisella tai entsyymaattisella esikäsittelyllä. Kemiallisella esikäsittelyllä voidaan estää selluloosan soluseinän muodostavien mikrofibrillien voimakkaiden vetysidosten muodostuminen fibrillien välille hapettamalla vapaat hydroksyyli-ryhmät, mikä heikentää fibrillien välistä tartuntavoimaa. Hydroksyyli-ryhmien hapetukseen voidaan käyttää TEMPO-hapetusta tai karboksimeitylöintia. TEMPO-hapetuksen optimaalisissa olosuhteissa pH:n arvo on 10. Entsyymaattiseen esikäsittelyyn käytetään selluloosaa hajottavia entsyymejä, jolloin prosessin pH on 4-5 ja lämpötila on noin 50 °C.

5.2.1 Prosessikuvaus selluloosananofibrillien tuotannosta

Liukosellu (1) syötetään kuvan 30 mukaisesti esikäsittelysäiliöön, jonka syötteet (2) ja olosuhteet riippuvat valitusta esikäsittelymenetelmästä. Stora Enson patentoimassa menetelmässä selluloosamikrofibrillien valmistusta edeltävään entsyymaattiseen esikäsittelyyn käytetyn kuitususpension sakeus on 4-5 % (Heiskanen et al. 2009). Esikäsitelty kuitu-vesisuspensio (3) syötetään mikrofluidisaattoriin, joka erottaa selluloosan soluseinän muodostavat mikrofibrillit toisistaan sekoitussäiliössä tapahtuvan korkean paine-eron (690 bar) avulla. Stora Enson laatimassa patentissa selluloosamikrofibrillit valmistetaan fibrilloimalla kuituseos ensin alhaisella sakeudella (<12,5 %), jota seuraa veden poisto ja fibrillointi korkealla sakeudella (12,5-20 %) (Heiskanen et al. 2013). Lopputuotteena saadaan geelimäistä selluloosananofibrilliä (4).



Kuva 30 Selluloosamikro- tai nanofibrillien valmistus liukosellusta

Taulukkoon 3 on koottu kuvassa 30 esiintyvien virtausten ominaisuudet saatavilla olevien tietojen perusteella. Mikrofluidisaattoriin syötettävän esikäsitellyn liukosellun ominaisuudet riippuvat käytetystä esikäsittelymenetelmästä. Mikrofluidisaattoria voi edeltää veden poisto, mikä puuttuu kuvasta 30, ja kuitususpensiota voidaan syöttää mikrofluidisaattoriin useamman kerran. Virtausten ominaisuuksien oletetaan vastaavan edeltävän prosessin olosuhteita.

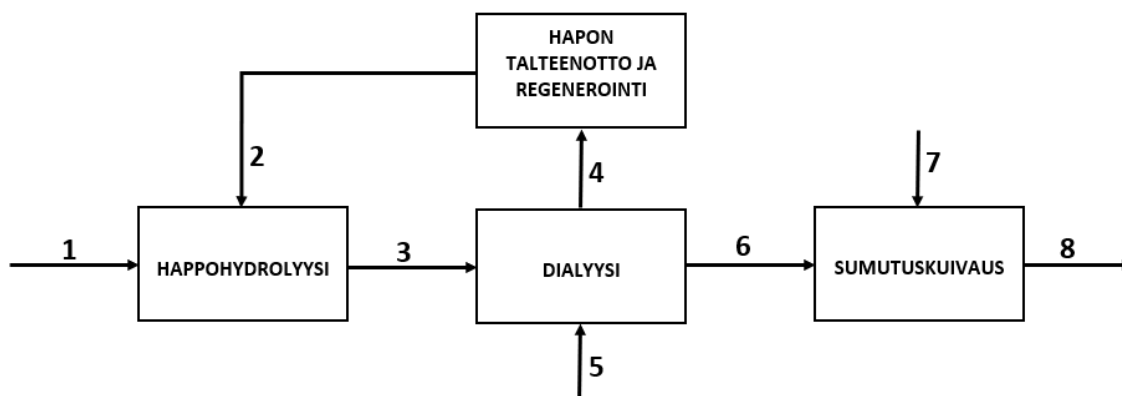
Taulukko 3 Selluloosananofibrillien valmistus liukosellusta: virtausten ominaisuudet

Virtaus	Väliaine	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	pH	Sakeus (%)
1	Liukosellu	-	-	-	4-5 ^b
2 ^a	TEMPO	-	-	-	-
2 ^b	Entsyymit	-	-	-	-
3 ^a	Esikäsitelty liukosellu	-	-	10	4-20
3 ^b	Esikäsitelty liukosellu	~50	-	4-5	4-20
4	Geelimäinen selluloosa-nanofibrilli	-	-	-	-

^a TEMPO-esikäsitely ^b Entsyymaattinen esikäsitely

5.2.2 Prosessikuvaus selluloosananokiteiden valmistuksesta

Selluloosananokiteitä valmistetaan käsittelemällä liukosellua vahvalla happohydrolyysillä. Liukosellu (1) syötetään kuvan 31 mukaisesti reaktoriin, johon lisätään rikkihappoa (57-65 % H₂SO₄) (2). Reaktori lämmitetään 45-65 °C lämpötilaan. Selluloosananokiteet sisältävä hydrolyysiliuos (3) siirretään dialyysiyksikköön, jossa ylimääräinen happo (4) poistetaan tislatun veden (5) avulla. Ylimääräinen happo regeneroidaan ja käytetään uudelleen happohydrolyysissä. Puhdistettu selluloosananokidelius (6) kuivataan sumutuskuivauksella kuuman ilman (7) avulla. Lopputuotteena (8) on selluloosananokidejauhe.



Kuva 31 Selluloosananokiteiden valmistus liukosellusta

Taulukkoon 4 on koottu kuvassa 31 esiintyvien virtausten ominaisuudet saatavilla olevien tietojen perusteella. Virtausten ominaisuuksien oletetaan vastaavan edeltävän prosessin olosuhteita.

Taulukko 4 Selluloosananokiteiden valmistus liukosellusta: virtausten ominaisuudet

Virtaus	Väliaine	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	pH	Sakeus (%)
1	Liukosellu	-	-	-	-
2	H ₂ SO ₄ (57-65 %)	-	-	-	-
4	Selluloosananokide- happoseos	45-65	-	<7	-
5	H ₂ SO ₄ -vesiliuos	-	-	<7	-
6	Tislattu vesi	-	-	7	-
7	Selluloosananokideseos	-	-	-	-
8	Ilma	-	-	-	-
9	Selluloosananokidejauhe	-	-	-	-

5.2.3 Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät

Nanoselluloosan valmistusprosessien venttiilivalintoihin vaikuttaa väliaineen sakeus. Selluloosananofibrillien kohdalla venttiilien valinta riippuu myös valitusta esikäsittelymenetelmästä ja mikrofluidisaattorin toimintaympäristöstä. Selluloosananokiteiden valmistusprosessissa rikkihapon käyttö vaikuttaa venttiilien materiaalivalintoihin. Rikkihappoa sisältävien väliaineiden venttiilien materiaalivalinnoissa on huomioitava rikkihapon pitoisuus ja toimintalämpötila.

Liukosellun käsittelyyn käytetään yleensä säätötarkoitukseen metallitiivisteistä segmenttiventtiiliä ja sulkutarkoitukseen metallitiivisteistä palloventtiiliä. Entsymaattinen esikäsittely ei aiheuta erityisiä materiaalivaatimuksia johtuen neutraaleista olosuhteista. Mikrofluidisaattorin venttiilivalintoihin vaikuttaa miten käytetty paine luodaan, mutta korkeaan paineeseen soveltuu istukkaventtiili. Selluloosananofibrilligeeli ei ole väliaineena haasteellinen, mutta venttiilivalinnassa on huomioitava kiintoainepitoisuus. Läppäventtiiliä ei voida valita korkeisiin sakeuksiin. Rikkihappoliuoksille käytetään yleensä vuorattuja venttiilejä. Vuoraukseen voidaan käyttää lasikuitua. (Kotiranta 2018) Lasikuidun lisäksi esimerkiksi boorisilikaattilasi, butyylikumi, grafiitti ja teflon soveltuvat rikkihapon käsittelyyn. Happohydrolyysin jälkeisen selluloosananokideseoksen kohdalla venttiilin valintaan vaikuttaa kiintoainepitoisuus. Venttiileissä käytetään metallitiivisteitä johtuen kiintoaineista. Tislattun veden käsittelyyn käytetään pehmeä tiivisteisiä venttiilejä, koska tislattu vesi liuottaa kromia. (Kotiranta 2018) Pehmeissä tiivisteissä voidaan materiaalina käyttää esimerkiksi luonnonkumia. Sumutuskuivauksessa käytetty ilma on puhdas väliaine, jolle voidaan käyttää pehmeätiivisteisiä venttiilejä (Kotiranta 2018).

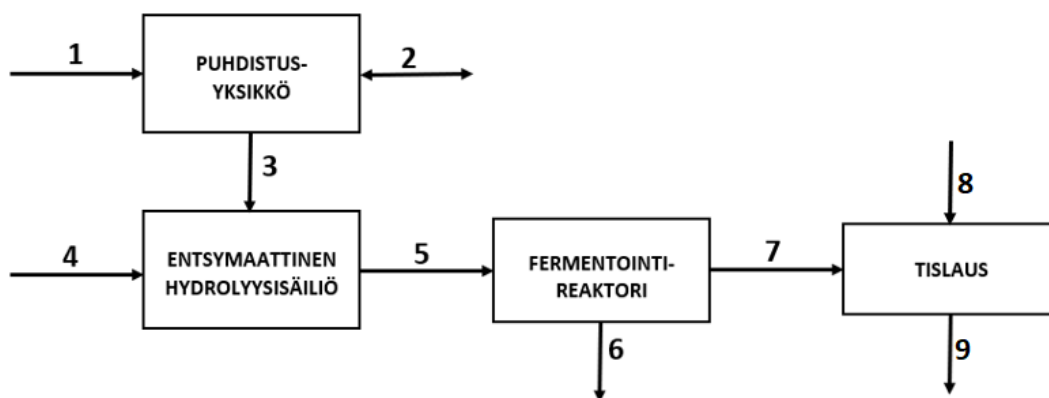
Selluloosananofibrillien ja -kiteiden valmistusprosesseissa venttiilien mitoitukseen voidaan käyttää alaotsikossa 4.4.1 esitettyä yhtälöä (18) kokoonpuristumattomille väliaineille lukuun ottamatta selluloosananokiteiden kuivaukseen käytettyä ilmaa. Ilmalle voidaan mitoituksessa käyttää alaotsikossa 4.4.2 esitettyjä yhtälöitä (21-24) kokoonpuristuville väliaineille. Mitoitusta varten tarvittavaa tietoa on vähän saatavilla johtuen nanoselluloosan aikaisesta kaupallistumisvaiheesta. Selluloosananofibrillien tapauksessa tiedetään liukosellun lämpötila, jos esikäsitteilyyn käytetään entsyymejä, ja mikrofluidisaattorin paineluokka. Selluloosananokiteiden tapauksessa tiedossa on selluloosananokideliuksen lämpötila. Virtauksen määrä ja laatu, sekä putken nimelliskoko ovat riippuvaisia käytännön toteutuksesta.

5.3 Etanolin tuotanto

Esihydrolyysiliuoksen sisältämät hemiselluloosat voidaan pilkkoa laimean happohydrolyysin tai entsyymaattisen hydrolyysin avulla yksinkertaisemmiksi sokereiksi, jotka fermentoidaan etanoliksi. Laimea happohydrolyysi on nopea ja käyttää edullisia happoja, mutta ennen fermentointia hydrolysaatti on neutralisoitava ja muodostuneet sokerien hajoamistuotteet on poistettava. Laimean happohydrolyysin käyttö vaatii korroosiota vastustavien materiaalien käyttöä laitteistossa ja hapon talteenottojärjestelmän. Entsyymaattinen hydrolyysi on happohydrolyysiä hitaampi ja käytetyt entsyymit happoja kalliimpia, mutta prosessin neutraaleista olosuhteista johtuen hydrolysaatti ei vaadi jatkokäsittelyä ja hydrolyysi sekä fermentointi on mahdollista suorittaa samassa reaktorissa, mikä yksinkertaistaa prosessia.

5.3.1 Prosessikuvaus

Esihydrolyysiliuoksen sisältämät hemiselluloosat pilkotaan entsymaattisen hydrolyysin avulla yksinkertaisemmiksi sokereiksi, jotka fermentoidaan ja tislataan etanoliksi. Esihydrolyysiliuos sisältää fermentoinnille haitallisia liuennite aromaattisia yhdisteitä, etikkahappoa, ligniiniä ja mahdollisesti furfuraalia sekä hydroksimetyylifurfuraalia, jotka poistetaan puhdistusyksikössä. Puhdistusyksikössä voidaan käyttää käänteisosmoosia, joka toimii paine-eron ja sokeriysiköitä läpäisemättömän erotuskalvon avulla. Esihydrolyysiliuos (1) ja permeaattiliuos (2), johon epäpuhtaudet siirtyvät, syötetään kuvan 32 mukaisesti puhdistusyksikköön vastakkaisista suunnista. (Liu et al. 2012) Puhdistettu hemiselluloosaliuos (3) siirretään hydrolyysisäiliöön, johon lisätään sokereita pilkkovat entsyymit. Hydrolyysisäiliöön lisätään entsyymit (4) ja säiliö lämmitetään noin 50 °C lämpötilaan ja pH säädetään arvoon 4-5 lisäämällä esimerkiksi ammoniumhydroksidia (NH₄OH) (Helmerius et al. 2010). Sokeriliuos (5) siirretään anaerobiseen fermentointireaktoriin. Sokeriliuoksen pH säädetään välille 4-6 lisäämällä esimerkiksi natriumhydroksidia (Liu et al. 2012). Fermentointireaktoriin lisätään fermentoivat mikro-organismit ja reaktori lämmitetään 30-35 °C lämpötilaan. Fermentoinnissa muodostuu hiilidioksidia (6), joka poistetaan reaktorista. Etanoli (7) siirretään tislauskolonniin, jossa etanoli ja vesi erotetaan toisistaan kiehumispisteiden perusteella höyryn (8) avulla. Vedettömän etanolin (9) tuotantoon voidaan käyttää tyhötislausta alipaineessa tai atseotrooppista tislausta.



Kuva 32 Etanolin tuotanto esierotetusta hemiselluloosasta

Taulukossa 5 on esitetty kuvan 32 mukaisen prosessin virtausten ominaisuudet saatavilla olevien tietojen perusteella. Esihydrolyysiliuoksen ominaisuuksien oletetaan vastaavan alaotsikon 5.1 esihydrolyysiliuoksen ominaisuuksia. Virtausten ominaisuuksien oletetaan vastaavan edeltävän prosessin olosuhteita.

Taulukko 5 Etanolin tuotanto esierotetusta hemiselluloosasta: virtausten ominaisuudet

Virtaus	Väliaine	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	pH	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	Esihydrolyysi-liuos	130-175	-	3,5-4	0-19
2	Permeaattiliuos	-	-	-	-
3	Hemiselluloosa-vesiliuos	-	-	-	0-19
4	Entsyymit	-	-	-	-
5	Sokerivesiliuos	50	-	4-5	-
6	CO ₂	30-35	-	-	-
7	Etanolivesiliuos	30-35	-	4-6	-
8	Höyry	-	-	-	-
9	Etanoli	-	-	-	-

5.3.2 Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät

Etanolin tuotanto hemiselluloosan sokereista ei aseta erityisiä vaatimuksia venttiilimateriaaleille johtuen neutraaleista olosuhteista ja maltillisista lämpötiloista. Esihydrolyysiliuoksen puhdistuksessa venttiilivalintaan vaikuttaa käänteisosmoosissa käytetty paine ja lämpötila. Jos etanolin tislaukseen käytetään tyhjötislausta, on mitoituksessa huomioitava paineiden järjestys, koska tulopaine on normaalista mitoituksesta poiketen lähtöpainetta pienempi, ja ilmamäärien yksiköt. (Kotiranta 2018) Venttiileissä voidaan käyttää materiaalina esimerkiksi valurautaa tai -terästä ja tarpeen mukaan käyttää pinnoitteita.

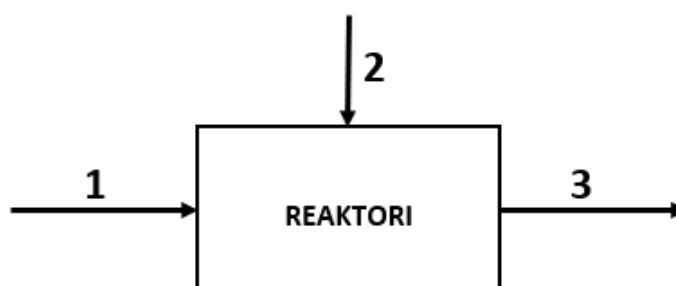
Etanolin tuotantoprosessiin käytettyjen venttiilien mitoitukseen voidaan hiilidioksidia lukuun ottamatta käyttää alaotsikossa 4.4.1 esitettyä mitoitusyhtälöä (18) kokoonpuristumattomille väliaineille. Hiilidioksidin kohdalla mitoituksessa käytetään alaotsikossa 4.4.2 esitettyjä yhtälöitä (21-24) kokoonpuristuvilla väliaineilla. Mitoitusta varten tarvittavista tiedoista virtausten tulolämpötilat ovat tiedossa entsymaattisen hydrolyysin ja fermentoinnin tapauksissa. Virtauksen määrä ja laatu, sekä putken nimelliskoko ovat riippuvaisia käytännön toteutuksesta.

5.4 Biopohjaisen monoetyleeniglykolin tuotanto

Monoetyleeniglykolia (MEG) valmistetaan perinteisesti etyleenioksidista, joka on johdettu raakaöljystä (X. Liu et al. 2012). Biopohjaista monoetyleeniglykolia on valmistettu laboratorioasteella katalyyttisellä vedytyksellä käyttäen raaka-aineena esikäsiteltyä lignoselluloosaperäistä biomassaa, selluloosaa, glukoosia ja ksyloosia (X. Liu et al. 2012, Xiao et al. 2017). Katalyyttivalmistaja Haldor Topsoella on tavoitteena aloittaa kaupallinen bio-MEG-tuotantolaitos käyttäen yrityksen patentoimaa monosakkaridien katalyyttistä vetykäsittelyä (Haldor Topsoe 2018). Biopohjaisen monoetyleeniglykolin valmistukseen voitaisi esimerkiksi käyttää liukosellun valmistuksen yhteydessä erotettavaa esihydrolyysiliuosta, joka sisältää glukoosia ja ksyloosia. Sopivia katalyyttejä, joilla on saavutettu korkeimmat MEG saannot (61,3-72,9 %), ovat nikkeli-volframikarbidi (Ni-WC) ja volframi (W) -katalyytit, joissa on käytetty tukiaineena mesohuukoista piidioksidia (SBA-15) tai aktiivihiiltä (AC) (X. Liu et al. 2012, Xiao et al. 2017).

5.4.1 Prosessikuvaus

Reaktoriin voidaan syöttää kuvan 33 mukaisesti puuhakkeesta erotettua esihydrolyysiliuosta (1), joka on voitu tarvittaessa puhdistaa esimerkiksi alaotsikon 5.3 mukaisella puhdistusyksiköllä. Reaktoriin syötetään katalyytti ja vetyä (2) 50-60 baarin paineessa. Reaktorissa käytetty lämpötila voi olla välillä 235-245 °C. Esihydrolyysiliuoksen vetykäsittely tuottaa seoksen (3), joka voi sisältää päätuotteen MEG lisäksi pieniä määriä propyleeniglykolia (PG) ja muita sokerialkoholeja kuten glyserolia ja sorbitolia. (X. Liu et al. 2012, Xiao et al. 2017)



Kuva 33 Monoetyleeniglykolin valmistus esierotetusta hemiselluloosasta

Taulukossa 6 on esitetty kuvassa 33 esitetyn prosessin virtausten ominaisuudet. Reaktoriin syötettävän virtauksen ominaisuudet riippuvat mahdollisesta esikäsittelystä. Esihydrolyysiliuos on voitu esimerkiksi jäähdyttää ympäristön lämpötilaan ja neutralisoida. Virtausten ominaisuuksien oletetaan vastaavan edeltävän prosessin olosuhteita.

Taulukko 6 Monoetyleeniglykolin valmistus esierotetusta hemiselluloosasta: virtausten ominaisuudet

Virtaus	Väliaine	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	pH
1	Esihydrolyysiliuos/ Hemiselluloosaliuos	20-175	-	3-7
2	H ₂	-	50-60	-
3	MEG	235-245	-	-

5.4.2 Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät

Prosessissa käytetään melko korkeaa painetta, johon soveltuu istukkaventtiili. Käytetty lämpötila on melko korkea pehmeille tiivisteille, joiden käyttörajana on yleensä 250 °C. Korkeasta lämpötilasta johtuen venttiileihin voidaan valita metallitiivisteet. (Kotiranta 2018) Vety on puhdas kaasu, jonka käsittelyyn soveltuvia venttiilimateriaaleja ovat esimerkiksi hiiliteräs, valurauta ja -teräs. Prosessissa käytetään katalyyttiä, mikä vaikuttaa myös venttiilivalintoihin. Venttiilit valitaan tapauskohtaisesti riippuen katalyytistä. Katalyyttien käyttö sisältää yleensä katalyytin regeneroinnin, jota ei huomioida tässä tapauksessa, mutta joka on yleensä vaativa sovelluskohde venttiilien kannalta. (Kotiranta 2018)

Prosessiin sijoitettavien venttiilien mitoitukseen voidaan vetyä lukuun ottamatta käyttää alaotsikossa 4.4.1 esitettyä mitoitusyhtälöä (18) kokoonpuristumattomille väliaineille. Vedyn kohdalla mitoituksessa käytetään alaotsikossa 4.4.2 esitettyjä yhtälöitä (21-24) kokoonpuristuvilla väliaineilla. Mitoitusta varten tiedossa on vedyn paine ja reaktiossa käytetty lämpötilaluokka. Virtauksen määrä ja laatu, sekä putken nimelliskoko ovat riippuvaisia käytännön toteutuksesta.

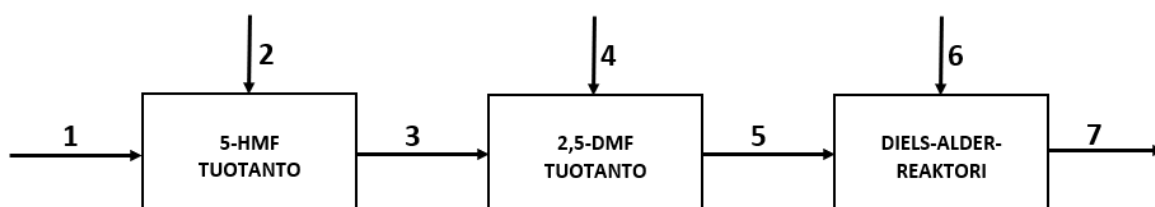
5.5 Biopohjaisen para-ksyleenin tuotanto

Para-ksyleeni on raakaöljystä johdettu aromaattinen yhdiste, jota käytetään esimerkiksi pakkauksissa käytetyn polyeteenitereftalaatin (PET) valmistukseen (Settle et al. 2017). Para-ksyleeniä voidaan tuottaa biomassasta termokemiallisten ja kemiallisten menetelmien avulla. Termokemiallinen pyrolyysi tuottaa biomassasta kondensoituvia kaasuja, jotka voidaan muuntaa katalyytin avulla aromaattisten yhdisteiden seokseksi, joka sisältää para-ksyleeniä. Para-ksyleeniä voidaan valmistaa pentoosisokereista (C₆) johdetusta 5-hydroksimetyyli-furfuraalista, jota on pidetty tärkeänä biopohjaisena prekursorina muille kemikaaleille. 5-hydroksimetyyli-furfuraalista poistetaan happi vedyn avulla, mikä muodostaa 2,5-dimetyyli-furaania (2,5-DMF), josta tuotetaan Diels-Alder-reaktiolla para-

ksyleeniä. Menetelmän etuna on selektiivinen para-ksyleenin tuotanto ilman raakaöljyn jalostuksessa tai katalyyttisessä pyrolyysissä sivutuotteina syntyvää bentseeniä, toluenia ja ksyleenin isomeerejä. (Lin et al. 2013, Settle et al. 2017)

5.5.1 Prosessikuvaus

Puuhakkeesta erotetun esihydrolyysiliuoksen sisältämät heksoosisokerit (C_6) voidaan dehydrata 5-hydroksimetyylifurfuraaliksi (5-HMF), jota käytetään para-ksyleenin tuotantoon. Ensimmäiseen reaktoriin syötetään kuvan 34 mukaisesti sokeriliuos (1) ja epäorgaanista happoa (H_2SO_4/HCl) (2). Reaktorissa voidaan käyttää katalyyttiä isomerisoidaan glukoosi fruktoosiksi ja orgaanista liuotinta estämään sekundääristen reaktioiden tapahtumista. Reaktorin toimintalämpötila voi olla välillä 100-220 °C ja reaktori voi olla myös paineistettu (Biofine 25 bar). Reaktorissa muodostunut 5-HMF (3) erotetaan 2,5-DMF tuotantoa varten uuteen reaktoriin tai jatkuvatoimista reaktoria käytetään tuottamaan 2,5-DMF samassa reaktorissa. (Settle et al. 2017) 2,5-dimetyylifuraania voidaan tuottaa neste- tai höyryfaasissa katalyytin (esim. PdAu/C, CuRu/C) avulla. Nestefaasissa 5-HMF reagoi suolahapon (HCl) (4) ja höyryfaasissa vedyn (4) kanssa. (Lin et al. 2013, Settle et al. 2017) Höyryfaasissa tapahtuvaa synteesiä varten 5-HMF voidaan höyrystää 220 °C lämpötilassa ja noin 7 baarin paineessa, mitkä ovat olosuhteet myös 2,5-DMF-synteesille (Lin et al. 2013). Synteesissä muodostunut 2,5-DMF (5) siirretään reaktoriin, johon lisätään etyleeniä (6) ja katalyytti (BEA-zeoliitti). Korkein para-ksyleenisaanto (97 %) on saavutettu lämpötilalla 250 °C ja etyleenin paineella 62 baaria. (Lin et al. 2013, Settle et al. 2017) Reaktorissa muodostuneen para-ksyleenin (7) puhdistukseen voidaan käyttää dekantointia ja tislauksia (Lin et al. 2013).



Kuva 34 Para-ksyleenin valmistus hemiselluloosan sokereista

Taulukossa 7 on esitetty kuvan 34 mukaisen prosessin virtausten ominaisuudet saatavilla olevien tietojen perusteella. Virtausten ominaisuuksien oletetaan vastaavan edeltävän prosessin olosuhteita.

Taulukko 7 Para-ksyleenin valmistus hemiselluloosan sokereista: virtausten ominaisuudet

Virtaus	Väliaine	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	pH
1	C ₆ -sokeriliuos	-	-	-
2	H ₂ SO ₄ /HCl	-	-	<7
3	5-HMF	100-220 ^b	1-25 ^a /~7 ^b	-
4 ^a	HCl	-	-	<7
4 ^b	H ₂	-	~7	-
5	2,5-DMF	100-220	-	-
6	Etyleeni	-	62	-
7	p-ksyleeni	250	-	-

^a Vesifaasi ^b Höyryfaasi

5.5.2 Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät

Prosessissa käytetään rikki- ja suolahappoa, jotka ovat väliaineina materiaalien kannalta hankalimpia. Materiaalien valinta riippuu happojen pitoisuudesta, lämpötilasta ja paineesta. (Kotiranta 2018) Syövyttävälle väliaineille voidaan venttiilimateriaaliksi valita esimerkiksi ruostumaton teräs tai käyttää pinnoitteina esimerkiksi lasitteita tai grafiittia, jos lämpötila ei ylitä 200 °C (grafiitti 170 °C). Etyleeni on helposti syttyvä, joten sen käsittelyssä on huomioitava tarvittavat suojaukset. Etyleenin korkeasta paineesta johtuen venttiilityypiksi voidaan valita istukkaventtiili. (Kotiranta 2018)

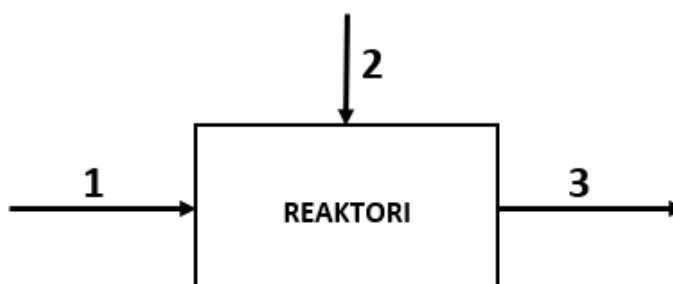
Prosessiin sijoitettavien venttiilien mitoitukseen voidaan vetyä ja etyleeniä lukuun ottamatta käyttää alaotsikossa 4.4.1 esitettyä mitoitusyhtälöä (18) kokoonpuristumattomille väliaineille, jos 2,5-DMF valmistetaan vesifaasissa. Jos 2,5-DMF valmistetaan höyryfaasissa, mitoituksessa käytetään alaotsikossa 4.4.2 esitettyjä yhtälöitä (21-24) kokoonpuristuville väliaineille. Mitoitusta varten tiedossa on yksikköprosessien paineet ja lämpötilat. Virtauksen määrä ja laatu, sekä putken nimelliskoko ovat riippuvaisia käytännön toteutuksesta.

5.6 Biodieselin valmistus puuperäisten öljyjen vetykäsittelyllä

Puuperäisen biomassan (kuori, ligniini, korjuutähteet) pyrolyysillä tuotettua bioöljyä ja sulfaattiselluprosessin sivutuotteena valmistettavaa raakamäntyöljyä voidaan käyttää raaka-aineena biopolttoaineille. Bioöljyn ja raakamäntyöljyn jalostukseen voidaan käyttää vetykäsittelyä (hydrodeoxygenation, HDO), jolla happi saadaan poistettua vedyn avulla ja tuotettua hiilivetyjakeita. HDO-reaktori toimii korkeassa paineessa ja lämpötilassa katalyytin avulla. (Knuuttila et al. 2015, Lee et al. 2016) UPM Kymmene tuottaa Lappeenrannan kaupallisessa tuotantolaitoksessa raakamäntyöljyn HDO-käsittelyllä puupohjaista biodieseliä ja -naftaa (UPM 2018). Bioöljyn kemiallinen koostumus vaihtelee käytetyn raaka-aineen mukaan, mutta yleisesti bioöljyllä on alhainen pH ja korkea viskositeetti. Bioöljystä tai raakamäntyöljystä voidaan poistaa alkoholeja, happoja ja epäpuhauksia veden avulla (Knuuttila et al. 2015, Lee et al. 2016). Bioöljyn viskositeettia voidaan alentaa liuottimien kuten alkoholien avulla.

5.6.1 Prosessikuvaus

Bioöljy tai raakamäntyöljy (1) syötetään kuvan 35 mukaisesti HDO-reaktoriin, johon syötetään vetyä (2) ja katalyyttiä. HDO-reaktorissa käytetyn vedyn paine voi olla 30-100 baa-ria ja lämpötila 250-350 °C. Vetykäsittelyyn voidaan käyttää koboltti-, molybdeen-, nikkel-, jalometalli- (Pt, Pd, Ru) tai zeoliittikatalyyttiä sekä näiden yhdistelmiä, ja katalyytin tukiaineena voidaan käyttää aktiivihiehtä, alumiinioksidia ja pii-, titaani- tai zirkoniumdioksidia. (Knuuttila et al. 2015, Lee et al. 2016) HDO-reaktorista poistetaan hapen poistosta muodostunut vesi ja hiilivetyjakeiden seos (3), josta diesel- ja naftajae voidaan erottaa tislamalla (Knuuttila et al. 2015).



Kuva 35 HDO-reaktori

Taulukossa 8 on esitetty kuvan 35 mukaisen prosessin virtausten ominaisuudet. HDO-reaktoriin syötettävän bioöljyn tai raakamäntyöljyn ominaisuudet on ilmoitettu ilman esikäsittelyä. Virtausten ominaisuuksien oletetaan vastaavan edeltävän prosessin olosuhteita.

Taulukko 8 HDO-reaktori: virtausten ominaisuudet

Virtaus	Väliaine	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	pH	Kuiva-ainepitoisuus (%)
1	Bioöljy/CTO	-	-	2-3/~4	0,01-0,5/-
2	H ₂	-	30-100	-	-
3	Hiilivety-jakeiden seos	250-350	-	-	-

5.6.2 Venttiilien valintaan ja mitoitukseen vaikuttavat tekijät

Bioöljyn tai raakamäntyöljyn käsittelyyn valittavan venttiilin materiaaleissa on huomioitava väliaineen alhainen pH. Jos pH on arvoltaan 2,5 tai alempi, voidaan materiaalina haponkestävän teräksen sijaan joutua käyttämään erikoismateriaaleja. Prosessissa käytetään korkeaa painetta, johon soveltuu istukkaventtiili. Liikesalaisuuksista johtuen esimerkiksi katalyyttien käytöstä ja regeneroinnista on rajallisesti tietoa saatavilla. (Kotiranta 2018)

Prosessiin sijoitettavien venttiilien mitoitukseen voidaan vetyä lukuun ottamatta käyttää alaotsikossa 4.4.1 esitettyä mitoitusyhtälöä (18) kokoonpuristumattomille väliaineille. Vedyn kohdalla mitoituksessa käytetään alaotsikossa 4.4.2 esitettyjä yhtälöitä (21-24) kokoonpuristuvilla väliaineilla. Mitoitusta varten tiedossa on vedyn paine ja reaktorin toimintalämpötila. Virtauksen määrä ja laatu, sekä putken nimelliskoko ovat riippuvaisia käytännön toteutuksesta.

5.7 Biojalostusprosessien asettamat vaatimukset ja kehitystarpeet venttiilien ominaisuuksille

Biojalostusprosesseihin sijoitettavien venttiilien ominaisuuksissa on huomioitava väliaineiden mahdolliset kiintoainepitoisuudet, koska raaka-aineena käytetään puuta. Väliaineen kiintoainepitoisuus on huomioitava venttiilityypin ja venttiilimateriaalien valinnassa. Kiintoaineita sisältäville väliaineille ei sovellu istukkaventtiili ja pehmeätiivisteiset venttiilit. Biojalostusprosesseista entsymaattinen hydrolyysi ja fermentointi, joissa käytetään maltillisia olosuhteita pH:n, lämpötilan ja paineen osalta, eivät aseta erityisiä vaatimuksia venttiilien ominaisuuksille. Puuperäisen biomassan ja liukosellun jalostuksessa käytettävät hapot asettavat erityisiä vaatimuksia materiaalivalinnoille riippuen hapon pitoisuudesta ja lämpötilasta. Syövyttävälle väliaineille ei voida käyttää pehmeätiivisteisiä venttiileitä. Liukosellun jalostuksessa on venttiilivalinnassa huomioitava väliaineen sakeus. Korkeissa sakeuksissa ei voida käyttää läppäventtiiliä. Puun sokerien ja biopohjaisten öljyjen vetykäsittelyssä käytetään korkeaa painetta ja lämpötilaa, mikä on huomioitava venttiilityypin ja venttiilin materiaalien valinnassa. Korkeisiin paineisiin soveltuu istukkaventtiili ja lämpötilasta riippuen venttiileissä voidaan joutua käyttämään metallitiivisteitä. Biojalostusprosesseissa, jotka vaativat katalyyttien käyttöä, on venttiilivalinta tehtävä tapauskohtaisesti riippuen käytetystä katalyytistä.

Puun jalostukseen käytettäviin biojalostusprosesseihin voidaan sijoittaa muualla teollisuudessa käytettäviä venttiileitä, joten biojalostusprosessit eivät aseta merkittäviä kehitystarpeita venttiileille. Vetykäsittely saattaa asettaa kehitystarpeita venttiilityypin tai materiaalien osalta johtuen erityisen korkeasta toimintapaineesta vetykäsittelyssä. Suurimmat haasteet venttiileiltä vaadittaville ominaisuuksille asettaa raaka-aineena käytettävän puuperäisen biomassan ominaisuuksien vaihtelevuus. Lisäksi biojalostusprosessit ja niissä käytetyt olosuhteet eivät ole vakiintuneita teollisuudessa, mikä vaikeuttaa venttiilien kehittämistä biojalostusprosesseille.

6. YHTEENVETO

Selluteollisuus on muuttanut liiketoimintaansa tuottamalla perinteisten tuotteiden eli sellun, mäntyöljyn, tärpätin ja lignosulfonaattien lisäksi muita biotuotteita sellutehtaan sivuvirroista tai puhtaasta selluloosasta eli liukosellusta. Biotuotteita valmistavassa sellutehtaassa eli integroidussa metsäbiojalostamossa on mahdollista käyttää laajaa biojalostustekniikkavalikoimaa riippuen halutuista biotuotteista. Integroitu metsäbiojalostamo voi hyödyntää sellun tuotantoon kelpaamattoman puun kuoren ja kuorimon puujätteen, hemiselluloosan, mustalipeän ja ligniinin sekä jätevedet biopolttoaineiden, -kemikaalien tai -materiaalien tuotantoon käyttäen kemiallisia, biokemiallisia ja termokemiallisia konversioprosesseja.

Työn tavoitteena oli selvittää case-tehtävien avulla biojalostusprosessien asettamia vaatimuksia ja mahdollisia kehityskohteita Metson venttiileille. Case-tehtäviin valittiin tapauskohtaiseen tarkasteluun selluteollisuuden mahdollisista biotuotteista selluloosananofibrillit ja -kiteet, etanoli, monoetyleeniglykoli, para-ksyleeni ja biodiesel. Kuoresta ja puujätteestä voidaan tuottaa pyrolyysillä bioöljyä, josta valmistetaan vetykäsittelyn avulla biodieseliä. Hemiselluloosa voidaan erottaa ennen sellun keittoa autohydrolyysin avulla ja jalostaa etanoliksi, monoetyleeniglykoliksi tai para-ksyleeniksi. Mustalipeästä erotettu suopa jalostetaan raakamäntyöljyksi, joka bioöljyn tavoin jalostetaan vetykäsittelyllä biodieseliä. Sulfaattikeitolla valmistetaan liukosellua, joka voidaan jalostaa selluloosananofibrilleiksi tai -kiteiksi.

Hemiselluloosan esierotukseen valittu autohydrolyysi tapahtuu kuuman veden avulla, mikä käynnistää hemiselluloosan erottavan happohydrolyysin. Selluloosananofibrillien tuotantoon valittiin korkeaa painetta käyttävä mikrofluidisaattori, jota edeltää liukosellun entsymaattinen esikäsittely. Selluloosananokiteiden tuotantoon käytetään rikkihapon avulla suoritettavaa happohydrolyysiä. Etanolin tuotantoon valittiin hemiselluloosan sokereita pilkkova entsymaattinen hydrolyysi, jota seuraa fermentointi ja etanolin tislauk. Biopohjaisen monoetyleeniglykolin valmistus hemiselluloosan sokereista tapahtuu katalyyttisellä vedytyksellä korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Biopohjaisen para-ksyleenin tuotantoon valittiin kolmivaiheinen prosessi, jonka ensimmäisessä vaiheessa hemiselluloosan sokereiden happokäsittelyllä muodostuu 5-hydroksimetyylifurfuraalia, josta poistetaan happi vedyn avulla, mikä muodostaa 2,5-dimetyylifuraania, josta tuotetaan Diels-Alder-reaktiolla etyleenin avulla korkeassa paineessa para-ksyleeniä. Biodieselin valmistukseen valittu biopohjaisten öljyjen vetykäsittely tapahtuu korkeassa lämpötilassa ja paineessa katalyytin avulla.

Puuperäisen biomassan jalostukseen käytettäviin biojalostusprosesseihin voidaan sijoittaa muualla teollisuudessa käytettäviä venttiileitä, joten useimmat biojalostusprosessit eivät aseta merkittäviä kehitystarpeita venttiileille. Biojalostusprosessien raaka-aineena

käytetään puuperäistä biomassaa, joten venttiilien ominaisuuksissa on huomioitava väliaineiden mahdolliset kiintoainepitoisuudet. Biojalostusprosesseista entsymaattinen hydrolyysi ja fermentointi, eivät aseta erityisiä vaatimuksia venttiileiden ominaisuuksille johtuen melko neutraaleista olosuhteista. Puuperäisen biomassan ja liukosellun jalostuksessa käytetään happoja, jotka asettavat erityisiä vaatimuksia materiaalivalinnoille riippuen hapon pitoisuudesta ja lämpötilasta. Liukosellun jalostuksessa on venttiilivalinnassa huomioitava väliaineen sakeus. Osa biojalostusprosesseista vaatii katalyyttien käyttöä, ja venttiilivalinta on tehtävä tapauskohtaisesti riippuen käytetystä katalyytistä. Vetykäsittely saattaa asettaa kehitystarpeita venttiilityypin tai -materiaalien osalta johtuen erityisen korkeasta toimintapaineesta vetykäsittelyssä. Suurimmat haasteet venttiileiltä vaadittaville ominaisuuksille asettaa raaka-aineena käytettävän puuperäisen biomassan ominaisuuksien vaihtelevuus. Lisäksi biojalostusprosessit ja niissä käytetyt olosuhteet eivät ole vakiintuneita teollisuudessa, mikä vaikeuttaa venttiileiden kehittämistä biojalostusprosesseille.

7. LÄHTEET

Abdel-Rahman, M. A. Tahiro, Y. Sonomoto, K. 2011, Lactic acid production from lignocellulose-derived sugars using lactic acid bacteria: Overview and limits, *Journal of Biotechnology*, Vol. 156 Iss. 4, s. 286-301. Saatavissa (viitattu 15.10.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0168165611003166>

Alén, R. 2011, Biorefining of Forest Resources, *Paperi ja Puu Oy*, s. 18-19, 24-26, 33, 40-45, 47-48, 56, 59-65, 72-76, 86, 91-93, 97-98, 100-103, 306-308, 310-312, 314-320, 323-328, 344-345.

ANDRITZ. 2018, ANDRITZ pre-hydrolysis continuous cooking. Saatavissa (viitattu 20.2.2018): <https://www.andritz.com/products-en/group/pulp-and-paper/pulp-production/continuous-prehydrolysis-cooking>

Anthonykutty, J. M. Linnekoski, J. Harlin, A. Lehtonen, J. 2015, Hydrotreating reactions of tall oils over commercial NiMo, *Energy Science and Engineering*, Vol. 3, Iss. 4, s. 286-299. Saatavissa (viitattu 29.1.2018): <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ese3.70/pdf>

Aro, T. Fatehi, P. 2017, Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities, *Separation and Purification Technology*, Vol. 175, s. 469-480. Saatavissa (viitattu 12.1.2018): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S1383586616321049>

Asikainen, A. 2011, Raw material resources, *Biorefining of Forest Resources*, *Puu ja Paperi Oy*, tekijä: R. Alén, s. 126-127.

Azadi, P. Inderwildi, O. R. Farnood, R. King, D. A. 2013, Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review, *Renewable and Sustainable energy Reviews*, Vol. 21, s. 506-523. Saatavissa (viitattu 7.11.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S1364032112007253>

Bajpai, P. 2011, Integrated Forest Biorefinery, *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*, SpringerLink, tekijä: P. Bajpai, s. 369, 375-376, 378-380, 384-385, 388-389, 392-393, 395. Saatavissa (viitattu 2.11.2017): https://link-springer-com.libproxy.tut.fi/chapter/10.1007/978-1-4614-1409-4_19

Basu, P. 2010, Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Elsevier Inc, s. 1, 13-14, 10, 65, 67-70, 72-73, 75, 105, 109, 111-112, 119-122, 252, 301-304, 310, 313. Saatavissa (viitattu 17.12.2017): <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/detail.action?docID=648812>

Burwell, R. L. 1988, Chemical Reactions, Physical Chemistry Source Book, McGraw-Hill Inc, tekijä: S. P. Parker, s. 64-65, 70.

Cao, X. Peng, X. Sun, S. Zhong, L. Chen, W. Wang, S. Sun, R. 2015, Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates, Carbohydrate Polymers, Vol. 118, s. 44-51. Saatavissa (viitattu 22.10.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S014486171401114X>

Delidovich, I. Leonhard, K. Palkovits, R. 2014, Cellulose and hemicellulose valorisation: an integrated challenge of catalysis and reaction engineering, Energy and Environmental Science, Iss. 9, s. 2803-2830. Saatavissa (viitattu 15.11.2017): <http://pubs.rsc.org.libproxy.tut.fi/en/Content/ArticleLanding/2014/EE/C4EE01067A#!divAbstract>

D'Souza, J. George, B. Camargo, R. Yan, N. 2015, Synthesis and characterization of bio-polyols through the oxypropylation of bark and alkaline extracts of bark, Industrial Crops and Products, Vol. 76, s. 1-11. Saatavissa (viitattu 25.12.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0926669015302028?via%3Dihub>

E4Tech, RE-CORD, WUR. 2015, From the Sugar Platform to biofuels and biochemicals, Final report for the European Commission, s. 30, 32, 51, 67. Saatavissa (viitattu 9.12.2017): <https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/EC%20Sugar%20Platform%20final%20report.pdf>

Engelberth, A. S. van Walsum, P. 2012, Adding Value to the Integrated Forest Biorefinery with Co-Products from Hemicellulose-Rich Pre-Pulpin Extract, Teoksessa Biorefinery Co-Products : Phytochemicals, Primary Metabolites and Value-Added Biomass Processing, John Wiley & Sons Incorporated, tekijä: D. J. Ramaswamy, S. Bergeron, C. Carrier, s. 289-292, 295. Saatavissa (viitattu 29.1.2018): <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/reader.action?docID=861623&ppg=309>.

Erä, V. 1984, Muovien korroosio ja korroosiomekanismit, Korroosionesto kemiallisessa teollisuudessa, Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus s. 2.

Fardim, P. 2011, Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology, Paperi ja Puu Oy, s. 196-199, 203-204, 214-215, 221-222, 226-228, 232, 236-237, 239-248, 426, 706

Feng, S. Cheng, S. Yuan, Z. Leitch, M. Xu, C. 2013, Valorization of bark for chemicals and materials: A review, Renewable and Sustainable Energy Review, Vol. 26, s. 560-578. Saatavissa (viitattu 8.11.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S1364032113004012>

Gavrilescu, D. 2013, *Pulping Fundamentals and Processing, Pulp Production and Processing : From Papermaking to High-Tech Products*, iSmithers Rapra Publishing, tekijä: V. Popa, s. 35, 43-45, 48, 53, 55-57, 59. Saatavissa (viitattu 27.1.2018): <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/reader.action?docID=1412190&query=>

Gustafsson, J. Alén, R. Engström, J. Korpinen, R. Kuusisto, P. Leavitt, A. Olsson, K. Piira, J. Samuelsson, A. Sundquist, J. 2011, *Pulping, Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology*, Paperi ja Puu Oy, tekijä: P. Fardim, s. 196-199, 203-205, 214-215, 221-222, 226-228, 232, 236-237, 239-248, 285-287, 291-292, 331.

Habibi, Y. 2013, *Processing Cellulose Fibres to the Micron and Nanoscale, Pulp Production and Processing : From Papermaking to High-Tech Products*, iSmithers Rapra Publishing, tekijä: Popa V., s. 361, 364. 367-368, 373-377. Saatavissa (viitattu 30.1.2018): <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/reader.action?docID=1412190&query=>

Haldor Topsoe, 2018, *Changing the world of bio-chemicals through catalysis*. Saatavissa (viitattu 4.3.2018): <https://info.topsoe.com/biochemicals>

Hamad, W. Y. 2016, *Cellulose Nanocrystals : Properties, Production and Applications*. John Wiley & Sons Incorporated, s. 50-52, 55. Saatavissa (viitattu 14.2.2018): <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/detail.action?docID=4837322>

Hamaguchi, M. Kautto, J. Vakkilainen, E. 2013, Effects of hemicellulose extraction on the kraft pulp mill operation and energy use: Review and case study with lignin removal, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 91, Iss. 7, s. 1284-1291. Saatavissa (viitattu 12.2.2018): <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0263876213000488>

Heiskanen, I. Backfolk, K. Vehviläinen, M. Kamppuri, T. Nousiainen, P. 2009, Process for producing microfibrillated cellulose, Pat. US8647468B2, 7.7.2009. Saatavissa (viitattu 11.3.2018): <https://patents.google.com/patent/US8647468B2/en>

Heiskanen, I. Kastinen, H. Kauppi, A. Kankkunen, J. Axrup, L. Hensdal, C. L. Saxell, H. Backfolk, K. 2013, Method of producing microfibrillated cellulose, Pat. US20150337493A1, 1.4.2013. Saatavissa (viitattu 11.3.2017) <https://patents.google.com/patent/US20150337493>

Helmerius, J. Vinblad von Walter, J. Rova, U. Berglund, K. A. Hodge, D. B. 2010, Impact of hemicellulose pre-extraction for bioconversion on birch Kraft pulp properties, *Bioresource Technology*, Vol. 101, Iss. 15, s. 5996-6005. Saatavissa (viitattu 12.2.2018): <https://www.sciencedirect-com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0960852410004980#!>

Hodge, G. F. 1984, The use of super alloys in the process industry, Korroosionesto kemiallisessa teollisuudessa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 2-3, 6-7, 11.

Holmbom, B. 2011, Extraction and utilisation of non-structural wood and bark components, Biorefining of Forest Resources, Paperi ja Puu Oy tekijä: R. Alén, s. 179.

Huang, H. Ramaswamy, S. Al-Dajani, W. W. Tschirner, U. 2010, Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study, Bioresource Technology, Vol. 101, Iss. 2, s. 624-631. Saatavissa (viitattu 23.10.2017)

<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0960852409010402>

Jong, E. Higson, A. Walsh, P. Wellisch, M. 2012, Bio-based Chemicals: Value Added Products from Biorefineries, IEA Bioenergy-Task 42 Biorefinery, s. 8, 17. Saatavissa (viitattu 9.12.2017) <http://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Task-42-Biobased-Chemicals-value-added-products-from-biorefineries.pdf>

Kan, T. Strezov, V. Evans, T. J. 2016, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 57, s. 1126-1140. Saatavissa (viitattu 19.10.2017):

<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S1364032115015683>

Kangas, H. 2014, Opas selluloosananomateriaaleihin, VTT Technical Research Centre of Finland, s. 6-9, 11, 13-14, 16-17, 19, 22-24, 28-39. Saatavissa (viitattu 11.11.2017): <http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2014/t199.pdf>

Kangas, H. Tamminen, T. Liitiä, T. Hakala, T. K. Vorwerk, W. Poppius-Levlin, K. 2014, LIGNOFIBRE (LGF) PROCESS – A FLEXIBLE BIOREFINERY FOR LIGNOCELLULOSICS, Cellulose Chemistry and Technology, VTT Technical Research Centre of Finland, Vol. 48, s. 765-771. Saatavissa (viitattu 29.10.2017): [http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10\(2014\)/p.765-771.pdf](http://www.cellulosechemtechnol.ro/pdf/CCT9-10(2014)/p.765-771.pdf)

Karlsson, A. Truong, X. Gustavsson, J. Svensson, B. H. Nilsson, F. Ejlertsson, J. 2011, Anaerobic treatment of activated sludge from Swedish pulp and paper mills – biogas production potential and limitations, Environmental Technology, Vol. 32, Iss. 14, s. 1559-1571. saatavissa (viitattu 12.11.2017): <http://www.tandfonline-com.libproxy.tut.fi/doi/abs/10.1080/09593330.2010.543932>

Kettunen, P. O. 2006, Wood: Structure and Properties, Materials Science Foundations, s. 11-12, 35, 43-48, 50.

Kirmanen, J. Niemelä, I. Pyötsiä, J. Simula, M. Hauhia, M. Riihilahti, J. Lempinen, V. Koukkuluoma, J. Kanerva, P. 2011, Flow Control Manual, Metso Automation Inc, Vantaa, s. 9, 13-15, 19-22.

- Knuuttila, P. Kukkonen, P. Hotanen, U. 2015, Method and apparatus for preparing fuel components from crude tall oil, Pat. US9024095, 5.5.2015. Saatavissa (viitattu 4.3.2018) <http://www.freepatentsonline.com/9024095.html>
- Konttinen, J. Reinikainen, M. Oasmaa, A. Solantausta, Y. 2011, Thermochemical conversion of forest biomass, Biorefining of Forest Resources, Paperi ja Puu Oy, tekijä: R. Alén, s. 264, 268-286, 291-292.
- Kotiranta, T. 2018, diplomi-insinööri, Metso Oyj Vantaa. Haastattelu 12.3.2018.
- Kouisni, L. Holt-Hindle, P. Maki, K. Paleologou, M. 2012, THE LIGNOFORCE SYSTEM™: A NEW PROCESS FOR THE PRODUCTION OF HIGH-QUALITY LIGNIN FROM BLACK LIQUOR, Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes, Vol. 2, Iss. 4, s. 6-10. Saatavissa (viitattu 12.1.2018): http://www.lemaitrepapetier.ca/images/stories/documents/articles%20techniques/J-FOR_Vol2-issue4-ART1-The%20Lignoforce%20System.pdf
- Kruse, A. Funke, A. Titirici, M. 2013, Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials, Current Opinion in Chemical Biology, Vol. 17, Iss. 3, s. 515-521. Saatavissa (viitattu 21.10.2017) <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S1367593113000938>
- Kruse, A. 2009, Hydrothermal biomass gasification, The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 47, Iss. 3, s. 391-399. Saatavissa (viitattu 22.10.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0896844608003501>
- Kumar, H. Christopher, L. P. 2017, Recent trends and developments in dissolving pulp production and application, Cellulose, Vol. 24, Iss. 6, s. 2348-2349, 2355-2357. Saatavissa (viitattu 10.11.2017): <https://link-springer-com.libproxy.tut.fi/article/10.1007/s10570-017-1285-y>
- Larsson, M. Jansson, M. Grönkvist, S. Alvfors, P. 2015, Techno-economic assessment of anaerobic digestion in a typical Kraft pulp mill to produce biomethane for the road transport sector, Journal of Cleaner Production, Vol. 104, s. 460-467. Saatavissa (viitattu 12.11.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0959652615006010>
- Leavitt, A. Pakarinen, J. Greenwood, B. F. 2016, Method and apparatus to produce pulp using pre-hydrolysis and Kraft cooking, Pat. US9371612 B2, 22.2.2011. Saatavissa (viitattu 12.2.2018): <https://www.google.com/patents/US9371612>
- Lee, H. Kim, Y. Lee, I. Jeon, J. Jung, S. Chung, J. D. Choi, W. G. Park, Y. 2016, Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil, Korean Journal of

Chemical Engineering, Vol. 33, Iss. 12, s. 3299–3315. Saatavissa (viitattu 14.2.2018):
<https://link-springer-com.libproxy.tut.fi/article/10.1007%2Fs11814-016-0214-3>

Lin, Z. Ierapetritou, M. Nikolakis, V. 2013, Aromatics from Lignocellulosic Biomass: Economic Analysis of the Production of p-Xylene from 5-Hydroxymethylfurfural, American Institute of Chemical Engineers Journal, Vol. 59, s. 2079-2087. Saatavissa (viitattu 27.2.2018):
<http://onlinelibrary.wiley.com.libproxy.tut.fi/doi/10.1002/aic.13969/abstract>

Lindberg, E. 1984, Korroosioympäristö kemian teollisuudessa, Korroosionesto kemiallisessa teollisuudessa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 3, 5-6.

Linden, J. C. Moreira, A. R. Lenz, T. G. 1985, Acetone and Butanol, Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine, tekijä: M. Moo-Young, s. 917.

Liu, S. Lu, H. Hu, R. Shupe, A. Lin, A. Liang, B. 2012, A sustainable woody biomass biorefinery, Biotechnology Advances, s. 785-810. Saatavissa (viitattu 12.2.2018):
<https://www-sciencedirect-com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0734975012000262>

Liu, W. Jiang, H. Yu, H. 2015, Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions, Green Chemistry, Iss. 11, s. 4888–4907. Saatavissa (viitattu 31.10.2017):
<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/gc/c5gc01054c#!divAbstract>

Liu, X. Wang, X. Yao, S. Jiang, Y. Guan, J. Mu, X. 2012, Recent advances in the production of polyols from lignocellulosic biomass and biomass-derived compounds, The Royal Society of Chemistry, s. 1-17. Saatavissa (viitattu 16.2.2018):
<http://pubs.rsc.org.libproxy.tut.fi/en/content/getauthorversionpdf/C4RA06466F>

Lönnberg, B. 2001, Industrial Cellulose, Regenerated Cellulose Fibres, Woodhead Publishing Ltd, tekijä: C. Woodings, s. 23-26, 33-34. Saatavissa (viitattu 10.28.2017):
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855734593500071>.

Loow, Y. Wu, T. Y. Jahim, J. M. Mohammed, A. W. Teoh, W. H. 2016, Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment, Cellulose, Vol. 23, Iss. 3, s. 1491–1520. Saatavissa (viitattu 13.10.2017): <https://link-springer-com.libproxy.tut.fi/article/10.1007%2Fs10570-016-0936-8>

Maiorella, B. L. 1985, Ethanol, Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine, tekijä: M. Moo-Young, s. 863, 870-871, 875, 877, 887.

Menon, V. Rao, M. 2012, Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 38, Iss. 4, s. 532-534. Saatavissa (viitattu 15.10.2017):

<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S036012851200007X>

Metsäteollisuus ry. 2017, Tilastot: Metsävarat. Saatavissa (viitattu 9.10.2017):

<https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/metsavarat/>

Metso Corporation, 2017, Documents: Ball valves, Technical bulletins. Saatavissa (viitattu 16.1.2018)

http://valveproducts.metso.com/catalog/819/Technical_bulletins__ENG1.html

Metso Corporation, 2017, Documents: Butterfly valves, Technical bulletins. Saatavissa (viitattu 16.1.2018):

http://valveproducts.metso.com/catalog/822/Technical_bulletins__ENG1.html

Metso Corporation, 2017, Documents: Globe valves, Technical bulletins. Saatavissa (viitattu 16.1.2018):

http://valveproducts.metso.com/catalog/1039/Technical_bulletins__ENG1.html

Morone, A. Pandey, R. A. 2014, Lignocellulosic biobutanol production: Gridlocks and potential remedies.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 37, s. 21-35. Saatavissa (viitattu 14.10.2017):

<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S1364032114003256>

Mosier, N. Wyman, C. Dale, B. Elander, R. Lee, Y. Y. Holtzapple, M. Ladisch, M. 2005, Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, s. 673-686. Saatavissa (viitattu 12.10.2017):

<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0960852404002536>

Nanda, S. Azargohar, R. Dalai, A. K. Kozinski, J. A. 2015, An assessment on the sustainability of lignocellulosic biomass for biorefining, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 50, s. 925-941. Saatavissa (viitattu 9.10.2017):

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115005286>

Naqvi, M. Yan, J. Dahlquist, E. 2010, Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review, *Bioresource Technology*, Vol. 101, Iss. 21, s. 8001-8015. Saatavissa (viitattu 2.11.2017):

<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0960852410008242>

Näyhä, A. Hämäläinen, S. Pesonen. H. 2011, Forest biorefineries-a serious global business opportunity, *Biorefining of Forest Resources*, Paperi ja Puu Oy, tekijä: R. Alén, s. 133.

Nesbitt, B. 2007, Handbook of Valves and Actuators : Valves Manual International, Elsevier Science, s. 152-153, 157-159, 163, 165, 280, 286, 288, 291-292, 308, 313, 316-319, 334-335. Saatavissa (viitattu 19.12.2017)

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/detail.action?docID=330155>

Norokivi, S. 1983, Säästöventtiilit, Venttiilit teollisuusputkistoissa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 1-2, 4, 11-12, 17-23, 25, 30-31.

Pensar, G. 1977, Puun uuteaineet, Puukemia, Suomen paperi-insinöörien yhdistys, tekijä: W. Jensen, s. 189.

Polón, J. 1983, Venttiilien peruskonstruktio ja ominaisuudet, Venttiilit teollisuusputkistoissa, Insinöörیتietojen Koulutuskeskus, s. 1, 4-5, 10-11, 13-15.

Popa, V. I. 2013, Biorefining and the Pulp and Paper Industry, Pulp Production and Processing : From Papermaking to High-Tech Products, iSmithers Rapra Publishing, tekijä: V. I. Popa, s. 1-2, 23. Saatavissa (viitattu 26.1.2018):

<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/reader.action?docID=1412190&query=>

Qi, Z. Jie, C. Tiejun, W. Ying, X. 2007, Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, Energy Conversion and Management, Vol. 48, Iss.1, s. 87-92.

Saatavissa (viitattu 20.10.2017):

<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0196890406001701#!>

Ragauskas, A. Beckham, G. Bidy, M. Chandra, R. Chen, F. Davis, M. Davison, B. Dixon, R. Gilna, P. Keller, M. Langan, P. Naskar, A. Saddler, J. Tschaplinski, T. Tuskan, G. Wyman, C. 2014, Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery, Science, Vol. 344, Iss. 6185, s. 709-720. Saatavissa (viitattu 25.12.2017):

<http://science.sciencemag.org.libproxy.tut.fi/node/496664.full>

Rantala, R. 1984, Grafiitti, lasit ja lasitetut materiaalit, Korroosionesto kemiallisessa teollisuudessa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 1-8.

Renewable Fuels Association. 2017, World Fuel Ethanol Production. Saatavissa (viitattu 28.11.2017):

<http://www.ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/#1460745352774-cd978516-814c>

Rinaldi, R. Jastrzebski, R. Clough, M. Ralph, J. Kennema, M. Bruijninx, P. Weckhuysen, B. 2016, Paving the Way for Lignin Valorisation: Recent Advances in Bioengineering, Biorefining and Catalysis, Angewandte Chemie, s. 8164-8215.

Saatavissa (viitattu 22.12.2017):

<http://onlinelibrary.wiley.com.libproxy.tut.fi/doi/10.1002/anie.201510351/abstract>

Rönkönharju, H. 1984, Titaanin käyttö kemian teollisuuden laitteissa, Korroosionesto kemiallisessa teollisuudessa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 13-14, 17, 25-26.

Rueda, C. Calvo, P. A. Moncalián, G. Ruiz, G. Coz, A. 2014, Biorefinery options to valorize the spent liquor from sulfite pulping, *Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 90, s. 2218–2226. Saatavissa (viitattu 7.11.2017):
<http://onlinelibrary.wiley.com.libproxy.tut.fi/doi/10.1002/jctb.4536/epdf>

Rueda, C. Marinova, M. Paris, J. Ruiz G. Coz, A. 2016, Technoeconomic assessment of different biorefinery approaches for a spent sulfite liquor, *Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 91, s. 2646–2653. Saatavissa (viitattu 7.11.2017):
<http://onlinelibrary.wiley.com.libproxy.tut.fi/doi/10.1002/jctb.4868/epdf>

Ruhanen, E. 1984, Kumien käyttö kemiallisessa teollisuudessa, Korroosionesto kemiallisessa teollisuudessa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 1-3.

Serrano, D. Coronado, J. M. Melero, J. A. 2012, Conversion of cellulose and hemicellulose into platform molecules: chemical routes, *Biorefinery : From Biomass to Chemicals and Fuels*, De Gruyter, tekijä: M. Dibenedetto, A. Dumeignil, F. Aresta, s. 124-125. Saatavissa (viitattu 29.1.2018):
<https://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/reader.action?docID=893357&ppg=119>

Settle, A. E. Berstis, L. Rorrer, N. A. Roman-Leshkóv, Y. Beckham, G. T. Richards, R. M. Vardon, D. R. 2017, Heterogeneous Diels–Alder catalysis for biomass-derived aromatic compounds, *Green Chemistry*, Vol. 19, s. 3431–3680. Saatavissa (viitattu 19.2.2018):
<http://pubs.rsc.org.libproxy.tut.fi/en/Content/ArticleLanding/2017/GC/C7GC00992E#!divAbstract>

Sikarwar, V. S. Zhao, M. Clough, P. Yao, J. Zhong, X. Memon, M. Z. Shah, N. Anthony, E. J. Fennel, P. S. 2016, An overview of advances in biomass gasification.” *Energy and Environmental Science*, Iss. 10, s. 2927–3304. Saatavissa (viitattu 18.10.2017):
<http://pubs.rsc.org.libproxy.tut.fi/en/Content/ArticleLanding/2016/EE/C6EE00935B#!divAbstract>

Sindhu, R. Binod, P. Pandey, A. 2016, Biological pretreatment of lignocellulosic biomass – An overview, *Bioresource Technology*, s. 76-82. Saatavissa (viitattu 14.10.2017):
<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0960852415011347>

Somorjai, G. A. Li, Y. 2010, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc, s. 574-575, 625, 634-635, 642.

Spencer, M. S. 1989, Fundamental Principles, Catalyst Handbook, Wolfe Publishing Ltd, tekijä: M. V. Twigg, s. 23, 37, 73.

Stanier, R. Y. Adelberg, E. A. Ingraham, J. L. 1977, General Microbiology, s. 159-160, 168-170.

Stora Enso Oyj. 2017, Stora Enso invests EUR 94 million to grow in renewable materials, 25. 10. 2017. Saatavissa (viitattu 9.3.2018): <http://news.cision.com/stora-enso-oyj/r/stora-enso-invests-eur-94-million-to-grow-in-renewable-materials,c2374993>

Suutala, N. 1984, Ruostumattomien terästen käyttö kemian teollisuudessa, Korroosionesto kemiallisessa teollisuudessa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 3-4, 10, 14-17, 22-23.

The Centre for Industry Education, 2017, The Essential Chemical Industry Polymers: Polyurethanes. 24. 4. 2017. Saatavissa (viitattu 26.12.2017): <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyurethane.html>

Tomani, P. 2010, The LignoBoost Process, Cellulose Chemistry and Technology, Vol. 44, s. 53-58. Saatavissa (viitattu 12.1.2018): <https://pdfs.semanticscholar.org/0812/1594360601ae6c8eab8a7616e452ad458fde.pdf>

Toukonummi, O. 1983, Venttiilin valinta eri käyttötarkoituksiin, Venttiilit teollisuusputkistoissa, Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus, s. 1, 3-4, 6-7, 9, 11.

Uomala, V. 1983, Virtausopillisia perusteita, Venttiilit teollisuusputkistoissa, Insinöörijärjestöjen Koulutuskeskus, s. 2-3.

UPM, 2018, UPM Lappeenrannan biojalostamo. Saatavissa (viitattu 4.3.2018): <http://www.upmbiopolttoaineet.fi/upm-biopolttoaineet/lappeenrannan-biojalostamo/Pages/Default.aspx>

Vickroy, T. B. 1985, Lactic Acid, Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine, tekijä: M. Moo-Young, s. 766-767.

Viikari, L. Alén, R. 2011, Biochemical and chemical conversion of forest biomass, Biorefining of Forest Resources, Puu ja Paperi Oy, tekijä: R. Alén, s. 226-235, 238, 241, 245-246, 251.

Wang, W. Ren, J. Li, H. Deng, A. Sun, R. 2015, Direct transformation of xylan-type hemicelluloses to furfural via SnCl₄ catalysts in aqueous and biphasic systems, Bioresource Technology, Vol. 183, s. 188-194. Saatavissa (viitattu 14.11.2017): <http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0960852415002473>

Wansbrough, H. Rough, M. Cooney, S. 1987, Tall oil production and processing, New Zealand Institute of Chemistry, s. 1-11. Saatavissa (viitattu 12.12.2017)
<http://nzic.org.nz/ChemProcesses/forestry/4G.pdf>

Weiland, P. 2010, Biogas production: current state and perspectives, *Applied Microbiology and Biotechnology*, Vol. 85, Iss. 4, s. 849–860. Saatavissa (viitattu 14.11.2017): <https://link-springer-com.libproxy.tut.fi/article/10.1007%2Fs00253-009-2246-7>

Wijaya, Y. P. Putra, R. D. D. Widyaya, V. T. Ha, J. Suh, D. J. Kim, C. S. 2014, Comparative study on two-step concentrated acid hydrolysis for the extraction of sugars from lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, s. 221-231. Saatavissa (viitattu 13.11.2017):
<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S0960852414006245>

Wilkes, A. G. 2001, The viscose process, *Regenerated Cellulose Fibres*, Woodhead Publishing Ltd, tekijä: C. Woodings, s. 37-40. Saatavissa (viitattu 28.10.2017):
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781855734593500083>

Willför, S. Alén, R. van Dam, J. Liu, Z. Tähtinen, M. 2011, Raw Materials, *Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology*, Paperi ja Puu Oy, tekijä: P. Fardim, s. 50, 61-68, 101-102, 113-114, 120.

Witten, E. Sauer, M. Kühnel, M. 2017, Composites Market Report 2017: Market developments, trends, outlook and challenges, *AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe*, s. 26. Saatavissa (viitattu 7.2.2018):
<https://compositesuk.co.uk/system/files/documents/AVK%20European%20Market%20report%202017.pdf>

Xiao, Z. Xu, Y. Fan, Y. Zhang, Q. Mao, J. Ji, J. 2017, Plant lignocellulose-based feedstocks hydrogenolysis into polyols over a new efficient nickel–tungsten catalyst, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, s. 1-12. Saatavissa (viitattu 2.3.2018):
<http://onlinelibrary.wiley.com.libproxy.tut.fi/doi/10.1002/apj.2153/abstract>

Yan, K. Jarvis, C. Gu, J. Yan, Y. 2015, Production and catalytic transformation of levulinic acid: A platform for speciality chemicals and fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 51, s. 986-997. Saatavissa (viitattu 15.11.2017)
<http://www.sciencedirect.com.libproxy.tut.fi/science/article/pii/S1364032115006681>

Zhang, X. Tu, M. Paice, M. G. 2011, Routes to Potential Bioproducts from Lignocellulosic Biomass: Lignin and Hemicelluloses, *Bioenergy Research*, Vol. 4, Iss. 4, s. 246–257. Saatavissa (viitattu 12.10.2017): <https://link-springer-com.libproxy.tut.fi/article/10.1007%2Fs12155-011-9147-1>

Zheng, Y. Zhao, J. Xu, F. Li, Y. 2014, Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production, Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 42, s. 35-53. Saatavissa (viitattu 13.10.2017):
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128514000021>

LIITE A: YHTEENVETO BIOTUOTTEISTA

Taulukko 9 Yhteenveto biotuotteista

Tuote	Valmistusmenetelmä	Käyttökohteet	^A Tuotantomäärä ^B Markkinapotentiaali (t/a)
5-HMF	Heksoosien dehydraus ¹	FDCA (muovit, liuottimet, hartsit)	100 ^A 50 milj. (FDCA) ^B
Bio-butanoli	ABE-fermentointi ¹	Biopolttoaine	590 000 ^A 2,41 milj. ^{A *}
Bioetanoli	Alkoholifermentointi ¹	Biopolttoaine	92 milj. ^A
BTX-seos	Pyrolyysi ¹ , vetykäsittely, hydrotermiset menetelmät	Muovit, värit, synteettiset kumit, liuottimet, polttoaineet, lääkkeet	80 milj. ^{A *}
Fenoli	Pyrolyysi ¹ , vetykäsittely, hydrotermiset menetelmät	Polymeerit, fenolihartsit, räjähteet, lääkkeet, maalit	8 milj. ^{A *}
FT-diesel	Synteetikaasun FT-synteesi ²	Biopolttoaine	-
Furfuraali	Ksylaanin hydrolyysi ja dehydraus ¹	Öljyn jalostus, muovit, lääketeollisuus	300 000-700 000 ^A
Hiilikuitu	Ligniinin sulakehruu ³	Lentokoneet, urheiluautot	63 500 ^{A *}
Ksylitoli	Fermentointi ¹	Elintarvikkeet	160 000 ^A
Levuliinihappo	5-HMF hydraus ¹	Biopolttoaineet, synteettiset kumit ja muovit	3000 ^A
Maitohappo	Homolaktinen fermentointi ¹	Biomuovit	500 000-700 000 ^A
Metaani	Anaerobinen fermentointi ¹ , synteetikaasun metanointi	Liikennepolttoaine	-
Metanoli	Synteetikaasun katalyyysi ¹	Kemianteollisuus	-
PF-hartsit	Ligniinin hydroksimeytylointi ¹ , kuoren fenolyyysi ³ , tanniinien uutto ³	Vanerin valmistus, eristemateriaalit	3 milj. ^{A *}
PU-vaakto	Kuoren nesteytys ³ , tanniinien uutto ³	Eristeet, pehmeät materiaalit (patjat, istuimet)	18 milj. ^{A *}
Vanilliini	Lignosulfonaattien katalyyttinen konversio ¹	Elintarvikkeet	200 000 ^A

¹ Kaupallisia tuotantolaitoksia ² Pilottitason tuotantolaitoksia ³ Laboratorioasteella

* Valmistettu fossiilista polttoaineista

LIITE B: YHTEENVETO BIOLOGISISTA JA KEMIALLISTISTA KONVERSIOPROSESSEISTA

Taulukko 10 Yhteenveto biologisista ja kemiallisista konversioprosesseista

Prosessi	Lämpötila (°C)	pH	Paine (bar)	Katalyytti
5-HMF-synteesi	100-220	-	25*	H ₂ SO ₄ *
ABE-Fermentointi	-	-	-	-
Alkaliesikäsittely	20-150	-	-	NaOH
Alkoholifermentointi	30-35	4-6	-	-
Anaerobinen mädätys	35-60	-	-	-
Autohydrolyysi	130-230	3,5	-	-
Entsyyattinen hydrolyysi	50	4-5	-	-
Furfuraalin synteesi	> 160	-	-	H ₂ SO ₄
Homolaktinen fermentointi	37-43	> 4	-	-
Höyryräjäytys	160-260	-	6,9-48,3	-
Laimea happohydrolyysi	120-210	-	-	Epäorgaaninen happo
Levuliinihapon synteesi	190-200*	-	14*	H ₂ SO ₄ *
Väkevä happohydrolyysi	80-100	-	-	H ₂ SO ₃

*Biofine-prosessi

LIITE C: YHTEENVETO TERMOKEMIAALLISISTA JA HYDROTER- MISISTÄ KONVERSIOPROSESSEISTA

Taulukko 11 Yhteenveto termokemiallisista konversioprosesseista

Prosessi	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	Katalyytti	Tuote
DME-synteesi	310	26	Al	DME
Fischer-Tropsch- synteesi	200-240	10-40	Co, Fe	FT-diesel
Flash-pyrolyysi	800-1000	-	-	Bioöljy
Hidas pyrolyysi	300-800	-	-	Biohiili
Kaasutus	800-1000	-	-	H ₂ , CO
Metanointi	800-1000	-	Ni	CH ₄
Metanolisynteesi	220-300	50-100	Cu-Zn	Metanoli
Nopea pyrolyysi	450-650	-	-	Bioöljy
WGS-reaktio	200-500	-	Fe	H ₂

Taulukko 12 Yhteenveto hydrotermisistä konversioprosesseista

Prosessi	Lämpötila (°C)	Paine (bar)	Katalyytti	Tuote
Hydroterminen nesteytys	300-350	150-200	-	Bioraakaöljy, CO ₂
Katalysoitu lähes kriittinen kaasutus	350-400	-	Heterogeeninen	CO ₂ , CH ₄
Superkriittinen ve- sikaasutus	600-700	-	Kiinteä / ilman katalyyttiä	CO ₂ , H ₂
Vesifaasi reformointi	215-265	-	Heterogeeninen	CO ₂ , H ₂